UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 5 '56

Band 145 Januar 1956 Heft 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Fischer, M. H. (Cincinnati Ohio), Wolfgang Ostwalds Weg zur Kolloidchemie . . . 1

From the Kobayasi Institute of Physical Research, Kokubunzi, Tokyo (Japan)
Ooshika Yuzuru and Yuichi Ikeda, A Theory of the Salt Effects on the Critical Micelle Concentration [(with 1 Figure and 1 Table) 3

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)
Koch, C., Über Austrocknungssprünge (mit 24 Abb.) 7

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem
Moll, W. L. H., Über die Aufladung an der Grenzfläche Dielektrikum/Metall bei tiefen Temperaturen (mit 2 Abb. und 1 Tab.) . 14

Aus dem Si-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. K. Thomas)
Stöber, W., Adsorptionseigenschaften und Oberflächenstruktur von Quarzpulvern (mit 31 Abb. und 5 Tab.) 17

Tagungsbericht

Hauser, E. A. (Cambridge Mass.), Report on the Fourth National Clay Conference, October 10–13, 1955, at Pennsylvania State University 46

Buchbesprechungen 48

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 53

Referate 54

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 58 Abbildungen in 74 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen an:**
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 145 Januar 1956 Heft 1

Herrn Prof. Dr. Martin H. Fischer, Cincinnati wurde von der Kolloid-Gesellschaft auf der Mitglieder-Versammlung zur Kolloidtagung in Bad Oeynhausen (Oktober 1955) die Ehrenmitgliedschaft verliehen. Wir freuen uns anläßlich dieser Ernennung den folgenden Beitrag aus seiner Feder über Wolfgang Ostwald bringen zu können.

Die Herausgeber

Wolfgang Ostwalds Weg zur Kolloidchemie

Von Martin H. Fischer (Cincinnati/Ohio)[1] [2] [3])

Sollte es wissenswert sein zu erfahren, wo ein Mensch geboren wurde, so sei festgestellt, daß Vater und Mutter Wolfgang Ostwalds, er selbst und seine Frau Pia (Müller) — die denkbar selbstloseste und beste Helferin bei seiner intensiven Arbeit — Balten waren.

Meine Freundschaft mit Wolfgang Ostwald, auf welche ich stolz bin, begann 1904 mit seiner Ankunft in der University of California. Ich war damals als assistent professor of physiology, angestellt und Ostwald war als fellow in die von Jacques Loeb geleitete Abteilung gekommen. Wieso Ostwald diese lange Reise von Leipzig machen konnte, war allgemeines Gesprächsthema. Einige meinten, weil er der Sohn eines großen Vaters sei; andere, weil seine Anwesenheit jeder Anstalt zur Zierde gereiche. Aus ersterem brauchte Ostwald niemals Kapital zu schlagen, und er war ein viel zu nüchterner Kopf um das letztere zu glauben. Immerhin hatte er bereits einen selbständigen internationalen Ruf in der biologischen Wissenschaft, auf Grund einer Reihe von Abhandlungen über das Warum der Schwebevorgänge beim Plankton. Die Wasserorganismen, sagte er, schweben tiefer oder höher bis zur Oberfläche gemäß ihrer Schwebekraft gegen den inneren Reibungswiderstand des Wassers. Seine verschiedenen Untersuchungen beendeten eine jahrelange biologische Debatte und unterstützten sogar die Poeten, welche vom Leuchten des Wassers sangen und vom darüber schwebenden kühlen Mondlicht. Ostwald war zwanzig Jahre alt!

Um 1900 stand in erster Blüte, was heute als Physikalische Chemie wohlbekannt ist. Im Anfang hatte sie sich viel mit der Natur verdünnter Lösungen beschäftigt, und die Biologen wußten, daß das Lebewesen hauptsächlich aus Wasser (durchschnittlich 80 %) besteht, und beeilten sich, die Gesetze der verdünnten Lösungen (osmotischer Druck, Ionen-Gleichgewicht) auf die lebende Substanz anzuwenden.

Loeb war ein Wegbereiter dieser neuartigen Gedanken, und der unter ihm arbeitende Ostwald sollte noch weitere Bestätigungen dafür bringen. Er verfolgte einen schon früher in Europa eingeschlagenen Weg, als er die Veränderungen bei Wasserorganismen durch Hitze, Licht etc. studierte. Diesmal untersuchte er die Wirkungen von destilliertem Wasser und verschieden starkem Salzwasser auf eine kleine Crustacee (Gammarus). Er fand (wie schon von Louis Kahlenberg entdeckt), daß keine Beziehungen zwischen den Reaktionen dieser Lebewesen und den angenommenen Gesetzen verdünnter Lösungen der Chemiker bestanden. Bessere Übereinstimmung sei zu finden, meinte er, wenn man die Beobachtungen von Franz Hofmeister und seiner Schüler benutzte, welche etwa 1888 der lebenden Masse kein osmotisches System zuschrieben, sondern eines, das sich ganz ähnlich verhielt wie Gelatine „Gallert". Dies brachte Ostwald aus der Reihe der „reinen" Chemiker in jene der sozusagen „dreckigen" — wissenschaftlicher ausgedrückt, der „Kolloid"-Chemiker.

Er bekannte offen seine Schwenkung in mehreren weiteren Abhandlungen, von denen eine besonders erwähnt sei. Es war in einer Untersuchung über die Natur der Befruchtung, in der Ostwald diese als das „Koagulations"produkt eines „Kolloids" erklärte. Dies war ein Akt von lèse-majesté, und da ich Mitarbeiter gewesen war, verlor ich meinen Posten an der Universität, während Ostwald nicht wieder zum fellow bestätigt wurde. Doch wie die Amerikaner sagen: „You can't keep a good man down!"

[1]) Emeritus Professor of physiology in the University of Cincinnati

[2]) Geschrieben am 22. November 1953 anläßlich des 10. Todestages seines guten Freundes; durch Zeitumstände erst jetzt zur Veröffentlichung kommend. [3]) Übersetzt von Grete Ostwald (Großbothen in Sachsen)

Ostwald kehrte 1906 nach Leipzig zurück. Seine Universität hatte ihm die Türen offen gehalten, und als Biologe und Privatdozent wieder eintretend, befand er sich auf dem Arbeitsplatz seines Lebens. Überzeugt, daß die Chemie des Lebens die Chemie der Kolloide ist, erarbeitete er weiteres Beweismaterial. Aber worin bestand die besondere Natur des Kolloiden selbst? Nach eingehendem Studium verschiedener Fälle unterzog er das ganze Feld einer Kritik. Sie begann mit einer Veröffentlichung im ersten Band (1907) der Kolloid-Zeitschrift (sie hieß damals noch Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide und wurde gut redigiert von Rudolf Ditmar), um dann ausgearbeitet zu werden zu einem Kapitel für Oppenheimers Handbuch der Biochemie (Berlin 1909). Seitdem ist es leicht geworden, das Kolloid nicht als ein Ding, sondern als den Zustand eines Dinges zu erkennen; und zwar nicht mehr als etwas Homogenes, sondern als etwas Heterogenes. Das Kolloid ist ein zweiphasisches (oder mehrphasisches) System, charakterisiert durch die vorhandenen Möglichkeiten, daß alle drei Formarten der Materie (gasförmig, flüssig, fest) auf neun Weisen miteinander vermischt werden können. Alle bis auf eine (Gas in Gas und darum molekular getrennt) können experimentell hergestellt werden — und wurden es — und erwiesen sich klar als „kolloid". Notwendig ist, daß die „Dispersion" der einen Phase in der andern gröber ist als die Moleküle in einer echten Lösung (wie Speisesalz oder Zucker in Wasser), aber nicht so grob, um den gewöhnlichen Gesetzen der Physik zu gehorchen (z. B. das Absetzen von Sand in Wasser.)

Ostwald vollbrachte diese Vereinfachung des wissenschaftlichen Denkens in zwei kurzen Jahren; und sie blieb seither maßgebend im Bereich der Kolloidchemie. Seine philosophischen Schlüsse verbanden die um 1860 erstmalig von Thomas Graham gemachten Beobachtungen (er unterschied alle Materie als diffundierende, dialysierende, kristalloide Form und als nicht-diffundierendes, nicht-dialysierendes Kolloid) mit den verstreuten, oft glänzenden und ebenso oft sich widersprechenden Ansichten früherer Forscher aus vielen Ländern. Er brachte diese Einzelgänger zusammen.

Wenn man zu verstehen versucht, wie Ostwald zu diesem happy end gekommen ist, so muß man ihn in verschiedene Anteile zerlegen. Außer einem geschickten Experimentator war er Herausgeber, Lehrer, Redner und Dauerpräsident der Kolloid-Gesellschaft. (Die Mitarbeiter seiner literarischen Unternehmungen gingen in die Hunderte; die von ihm gemachten Doktoren in die Neunzig; seine Zuhörer zählten oft nach Tausenden!) Er war sowohl der Vater wie der Evangelist der großen Lehre: Das Universum, das lebende wie das tote, hat keine kristalloide, sondern eine kolloide Struktur.

Statistiken mögen dumm, können aber auch interessant sein. Ostwalds Grundriß der Kolloidchemie war in weniger als einem Jahr vergriffen. Nach einer siebenten Auflage 1923 (als Ostwald weitere satt hatte) war er beim zehnten Tausend. Ebenso erfolgreich war seine Welt der vernachlässigten Dimensionen, welche, 1915 erschienen, ein Dutzend Auflagen erreichte, wie auch sein Praktikum der Kolloidchemie, erschienen 1920 (9. Auflage 1943). Der Raum verbietet, auf die verschiedenen Monographien einzugehen, von denen Licht und Farbe in Kolloiden die umfangreichste ist. Was die Welt von diesen der theoretischen wie angewandten Kolloidchemie gewidmeten Werken hielt, zeigt sich darin, daß fast alle in mehrere fremde Sprachen übersetzt worden sind. Ostwald wurde schon 1908 mit dem zweiten Bande der Herausgeber der Kolloid-Zeitschrift; bei seinem Tode 1943 lief der 105te! Gleichzeitig begründete er die Kolloidchemischen Beihefte, welche längere Arbeiten enthielten. Bei seinem Tode zählte diese Serie 50 Bände.

Ostwald vereinigte die Kolloid-Forscher der ganzen Welt — nicht nur die Deutschen, sondern auch Franzosen, Engländer, Amerikaner, Skandinavier, Schweizer, Holländer, Russen und Balkanangehörige, auch Inder und Japaner. Die gute Hälfte aller Beiträge in Ostwalds Journalen waren „ausländischen" Ursprungs.

Er war ein Internationalist und ein universaler Geist, im wahrsten Sinne. Der Menschengeist kann nicht durch Dogma, Religion, Rasse oder Politik gefesselt werden. Festhalten an diesen Prinzipien ließ seine Unternehmen zwei Weltkriege überdauern. Jedoch nicht immer ohne Wunden; denn die Belange der Regierung und die Vaterlandsliebe behinderten Großmut. Seine Persönlichkeit gewann jedermann. Er lächelte, aber niemals geringschätzig; und das Wirrsal der Weltpolitik war ihm zuwider.

Kurz vor Ostwalds Tod schrieb Karl Spiro von ihm: „Er hat die Kolloidchemie als eine selbständige Wissenschaft organisiert und im In- und Auslande zur Anerkennung gebracht." Dies war das Ziel seines Lebens. Mit anderen Worten: er brachte Ordnung in ein Chaos und Licht in die Finsternis!

From the Kobayasi Institute of Physical Research, Kokubunzi, Tokyo (Japan)

A Theory of the Salt Effects on the Critical Micelle Concentration

By Yuzuru Ooshika and Yuichi Ikeda

With 1 Figure in 6 Details and 1 Table

(Eingegangen am 9. Juli 1955)

Introduction

In a previous paper (1), one of the authors developed a theory of the critical micelle concentration of colloidal electrolytes and also discussed the effect of added chain alcohols. The essential point lies in that the size of a micelle particle is to be determined by the minimization of the chemical potential per soap molecule, not of the energy per micelle particle as a whole. But the gegen ions, always present in the soap solution, were not taken into account, and the degree of dissociation of the micelle was assumed to be previously known.

In general, the critical micelle concentration is decreased with addition of salts, and, for uni-univalent electrolytes, the following experimental formula has been obtained

$$\log C_0 = -k_1 \log (C_0 + C_a) + k_2, \qquad [1]$$
$$0 < k_1 < 1,$$

where C_0 and C_a are the critical micelle concentration and the concentration of the added salt, respectively; k_1 and k_2 are constant. On the other hand, Hobbs (2) and Shinoda (3) have proposed theories using the theory of flat electrical double layer and derived a formula such as Eq. [1].

Further, Corrin (4) proposed a theory of the critical micelle concentration and the salt effect, but his definition of the critical micelle concentration is very special. All these authors assumed that the aggregation number of a micelle does not change with the concentration of added salts or that it is infinite for the calculation of the free energy of the double layer. But it is already experimentally recognized that the aggregation number is increased with increasing salt concentration. The correct theory is to give the aggregation number, as well as the critical micelle concentration. In addition, in the earlier theories, the degree of the dissociation is also assumed to be constant and is equal to k_1, which is peculiar from the theoretical point of view. It will be also discussed in the later chapter that k_1 in Eq. [1] cannot be interpreted as the degree of dissociation of the micelle, because k_1 must be unity if the change of the free energy is correctly considered in those theories. According to the present theory, the above experimental equation is rather superficial, with our theory a somewhat different formula is obtained, and k_1 cannot be given such a simple interpretation.

Theory of the Salt Effect

As pointed out in the previous paper, the critical micelle concentration is considered as the one, at which a kind of phase change occurs and the equilibrium condition between the micelle phase and the solution is

$$\mu_m = \mu_s. \qquad [2]$$

μ_m and μ_s are the chemical potentials per long chain molecule in the micelle phase and solution, respectively.

Assuming the perfect dissociation in the solution, we represent the activity of the i-th ion (Z_i-valent) as a_i. The long chain ion is numbered zero. So taking the appropriate zero point of the free energy,

$$\mu_s = kT \ln a_0. \qquad [3]$$

If a micelle particle contains n soap molecules, the energy w_0 for arranging n dissociated chain ions side by side is, as in the previous paper,

$$n^{3/2} w_e - n w_m + n^{1/2} w_s = n w_0, \qquad [4]$$

where w_e, w_m and w_s represent the terms due to the Coulomb repulsion, van der Waals attraction and the surface energy, respectively. In the previous paper, w_e involves the effect of the degree of dissociation as contrasted to the present. As soap molecule is considered as a strong electrolyte in the water, we can discuss in principle the effect of small ions present in the solution by solving the Poisson-Boltzmann equation around a charged micelle particle in an electrolyte solution, and by estimating the energy to form the ionic atmosphere around the micelle particle. However, if we use the infinite plane surface model, then $n^{1/2} w_e$ and the energy for the formation of ionic atmosphere per unit surface are both infinite, and the

essential point that the size of a micelle remain finite is lost. On the other hand, if we use another more complicated model, for instance, the ellipsoid model, it is difficult to solve even the Debye-Hückel equation, obtained by the linearization of the Poisson-Boltzmann equation. Recent theories on polyelectrolyte solutions show that the potential falls steeply near a giant ion and approaches that of the bulk very rapidly (5). Therefore, in this paper, we use the method of the adsorption equilibrium instead of using the Poisson-Boltzmann equation.

Now, if $n\,x_i$ i-th ions are adsorbed on a micelle surface, then the degree of dissociation of the micelle is

$$1 - \sum_{i=0} Z_i\, x_i = \alpha .$$

Now, since, in Eq. (4), there is assumed that the soap molecules in a micelle particle are completely dissociated, we must vary the degree of dissociation from unity to α by adsorbing $n\,x_i$ i-th ions on a micelle surface. The main part of the free energy change of this process is the electrostatic interaction and the free energy of mixing due to different configurations to place the adsorbed ions on the surface.

The electrical energy necessary to vary the degree of dissociation from unity to α is

$$\int_1^{\alpha} 2\, n^{1/2}\, \alpha\, w_e\, n\, d\alpha = -\, n^{3/2}\, w_e\, (1 - \alpha^2) . \qquad [5]$$

The distribution of the adsorbed ions on a micelle is too complex to treat exactly, but it is not unreasonable to assume that there is an effective number $n\,\xi$ of available sites proportional to the area of the polar surface for the adsorbed ions and the ions are randomly distributed among the $n\xi$ sites, if we choose a suitable value of ξ. Then the free energy due to the distribution of the adsorbed ions is

$$n\,kT\,(\sum_{i=0} x_i \ln x_i + x \ln x - \xi \ln \xi) , \qquad [6]$$

$$x = \xi - \sum_{i=0} x_i .$$

As the activity of the i-th ion is a_i in the solution, there is a change of the free energy

$$-\, n\,k\,T \sum_{i=0} x_i \ln a_i . \qquad [7]$$

At the end, the free energy per micelle particle is, adding all of [4], [5], [6] and [7]

$$\begin{aligned} w &= n^{3/2}\, w_e\, \alpha^2 - n\, w_m + n^{1/2}\, w_s \\ &\quad + n\,k\,T\,(\sum_{i=0} x_i \ln x_i + x \ln x - \xi \ln \xi) \\ &\quad - n\,k\,T \sum_{i=0} x_i \ln a_i . \end{aligned} \qquad [8]$$

The chemical potential per soap ion in the micelle phase is, as in the previous paper (1),

$$\mu_m = w/n . \qquad [9]$$

n and x_i's are determined by the minimization of μ_m according to the method of undetermined multiplier,

$$0 = \frac{\partial \mu_m}{\partial n} = \frac{1}{2}\,(n^{-1/2}\,\alpha^2\, w_e - n^{-3/2}\, w_s) , \qquad [10]$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \mu_m}{\partial x_i} + (\lambda - 1) \\ &= 2\, n^{1/2}\, w_e\, \alpha\, Z_i + k\,T \ln x_i - k\,T \ln a_i + \lambda , \end{aligned} \qquad [11]$$

$$0 = \frac{\partial \mu_m}{\partial x} + (\lambda - 1) = k\,T \ln x + \lambda , \qquad [12]$$

λ is determined by the condition

$$\sum_{i=0} x_i + x = \xi .$$

Many authors have determined n by the minimization of w, not of $\mu_m = w/n$, but it is not the correct procedure, as shown in detail in our previous paper (1). n is, here, to be regarded as a parameter involved in the chemical potential of the micelle phase, i.e. the number of soap molecules in a micelle particle has no thermodynamical meaning. From Eq. [10],

$$n = \frac{1}{\alpha^2}\,\frac{w_s}{w_e} . \qquad [13]$$

As $\alpha > 0$,

$$\sqrt{n}\;\alpha = \sqrt{w_s/w_e} .$$

And then, from Eqs. [11] and [12],

$$\exp\left(\frac{-\lambda}{kT}\right) = \frac{\xi}{1 + \sum_{i=0} a_i \exp\left(2\sqrt{w_e\, w_s}\, Z_i / k\,T\right)} , \qquad [14]$$

$$x = \frac{\xi\, a_i \exp\left(2\sqrt{w_e\, w_s}\, Z_i / k\,T\right)}{1 + \sum_{i=0} a_i \exp\left(2\sqrt{w_e\, w_s}\, Z_i / k\,T\right)} . \qquad [15]$$

Here x_i must satisfy the condition

$$1 - \sum_{i=0} Z_i\, x_i > 0 ,$$

i. e.,

$$A \equiv 1 + \sum_{i=0} a_i\,(1 - \xi Z_i) \exp\left(2\sqrt{w_e\, w_s}\, Z_i / k\,T\right) > 0 . \qquad [16]$$

As the salt concentration increases, A reaches zero under an appropriate condition. This may correspond to the fact that the micelle is unstable when the salt concentration is extremely high.

Using the above equations, we obtain

$$\begin{aligned} \mu_m &= -\,\xi\,\lambda - k\,T\,\xi \ln \xi + 2\sqrt{w_e\, w_s} - w_m \\ &= -\,kT \ln\left[1 + \sum_{i=0} a_i \exp\left(2\sqrt{w_e\, w_s}\, Z_i / k\,T\right)\right] \\ &\quad + 2\sqrt{w_e\, w_s} - w_m . \end{aligned} \qquad [17]$$

This equation is applied for the case of polyvalent electrolyte solutions as well as uni-univalent electrolyte solutions. When an uni-univalent electrolyte is added, representing the soap ion and the ion dissociated from it as 0-th and 1st ion, and the ions from the added salt as 2nd and 3rd ion, respectively (the 1st and 3rd ions may be of the same species),

$$kT \ln a_0 = -kT \ln [1 + (a_1 + a_3) \exp(2\sqrt{w_e w_s}/kT) - (a_0 + a_2) \exp(-2\sqrt{w_e w_s}/kT)] + 2\sqrt{w_e w_s} - w_m, \quad [18]$$

$$1/a = 1 + (a_1 + a_3) \exp(2\sqrt{w_e w_s}/kT) + (a_0 + a_2) \exp(-2\sqrt{w_e w_s}/kT). \quad [19]$$

Eq. [18] is not of the same form as the experimental formula, especially if

$$(a_1 + a_3) \exp(2\sqrt{w_e w_s}/kT) \gg 1,$$

then

$$\ln a_0 = -\ln(a_1 + a_3) + \text{const.} \quad [20]$$

If we take $a_1 + a_3 \sim C_0 + C_a$, the coefficient of the term $\ln(C_0 + C_a)$ is unity.

The previous authors consider the coefficient of the term $\ln(C_0 + C_a)$ as the degree of dissociation of the micelle. In their theories, however, the free energy of the adsorption of gegen ions on the micelle surface is forgotten. This is just $-(1 - \alpha) \ln(C_0 + C_a)$, and the coefficient of $\ln(C_0 + C_a)$ equals to unity. In the present method, if we consider the effects of ionic atmosphere and of the dissociation equilibrium separately, the essential feature of the results is not changed.

Comparison with Experiments

In the available experimental papers, the discussions are given by applying the „concentration" instead of the activity. But, as the critical micelle concentration and the salt concentration are both in the range where the solution does not behave as an ideal solution, we must use the activity instead of the stoichiometric concentration. There are no data on the activities of ions in the soap solution, we must be satisfied with a mere approximation. Most usual approximation to the activities of ions in solutions is that of Debye-Hückel's square root law, and, for uni-univalent electrolytes, we use

$$a_1 = a_0 = C_0 \, 10^{-k\sqrt{C}},$$

$$a_1 + a_3 = (C_0 + C_a) \, 10^{-k\sqrt{C}} = a_0 + a_2,$$

$$C = C_0 + C_a.$$

k is a constant determined by Debye-Hückel theory (we neglect the effect of the "sizes" of ions). Then, from Eq. [19],

$$\exp\left(\frac{2\sqrt{w_e w_s} - w_m}{kT}\right) \Big/ a_0 = 1 + 2(a_0 + a_1) \cosh(2\sqrt{w_e w_s}/kT),$$

or

$$f_1/(C_0 \, 10^{-k\sqrt{C}}) = 1 + f_2 C \cdot 10^{-k\sqrt{C}},$$

$$f_1 = \exp\left(\frac{2\sqrt{w_e w_s} - w_m}{kT}\right), \quad [21]$$

$$f_2 = 2 \cosh\left(\frac{2\sqrt{w_e w_s}}{kT}\right) \sim f_1 \exp(w_m/kT).$$

Therefore, we are to obtain a straight line, if we plot $1/(C_0 \, 10^{-k\sqrt{C}})$ against $C \cdot 10^{-k\sqrt{C}}$. S. H. Herzfeld (6) measured the critical micelle concentrations of potassium alkanohydrocarbonates from heptanoate to tridecanoate in the presence of added salts and found that the data fitted Eq. [1] well in the low salt concentrations. Now we analyze his data using Eq. [21].

As shown in Fig. 1, for undecanoate and tridecanoate, we obtain a straight line with $k = 0.22$ which is Debye-Hückel's theoretical value. But, from heptanoate to decanoate, $k = 0$ is more preferable than $k = 0.22$. This seems, at first sight, rather peculiar. This fact may be explained by that, in these soap solutions, the soap ion concentrations are in comparable order of magnitude with that of the added salts. If there are large ions such as the soap ions, then the mean activity coefficient increases, approaching unity. However, this explanation is not final, and experiments are desired for the activity instead of the concentration.

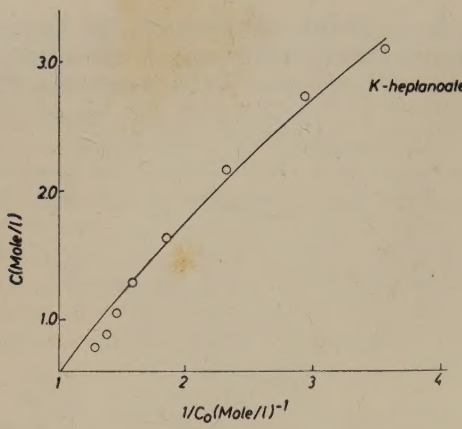
From the above, a rough estimation of the values of the parameters w_n and w_e is obtained as shown in Table I.

Table I

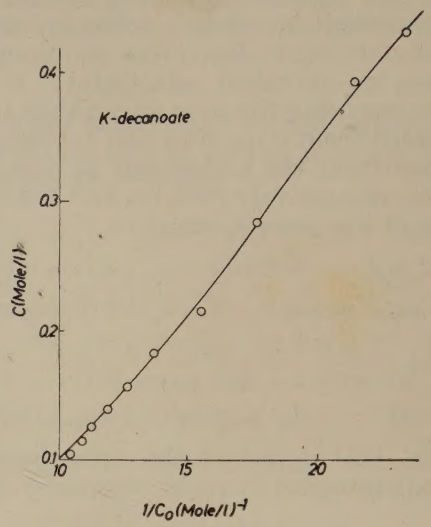
Values of Parameters

	w_m/kT	$\sqrt{w_e w_s}/kT$	w_e/kT $(w_s = w_m/2)$
undecanoate	13.54	3.77	2.05
tridecanoate	15.73	3.52	1.57

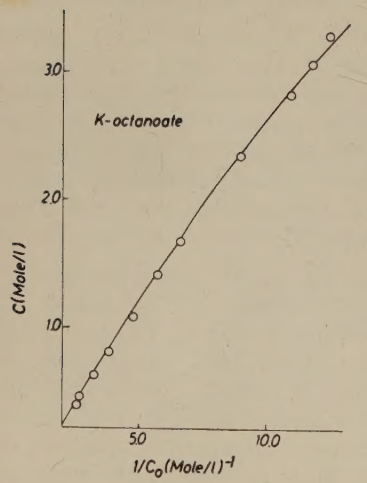
Assume that the distances between neighbouring chains ~ 6.0 Å, $D \sim 50$, then



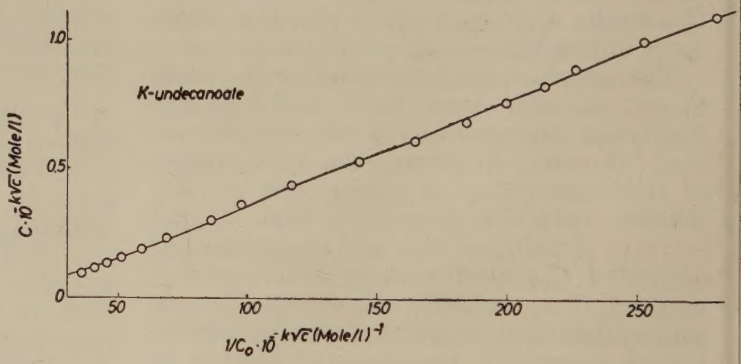
(a) K-heptanoate



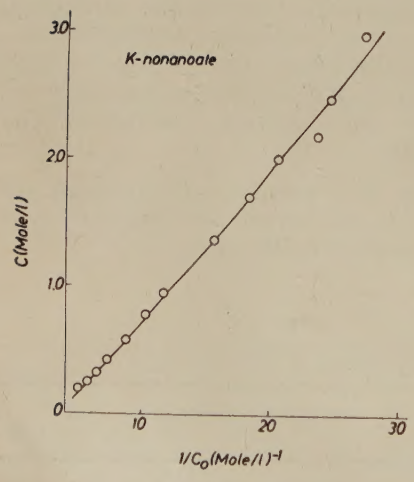
(d) K-decanoate



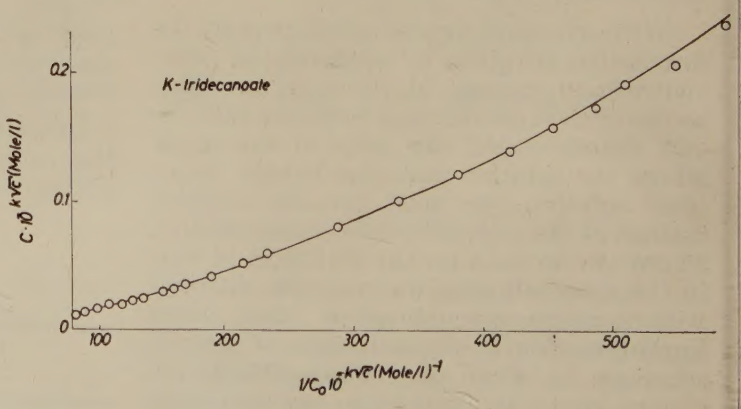
(b) K-octanoate



(e) K-undecanoate



(c) K-nonanoate



(f) K-tridecanoate

Fig. 1

$\frac{1}{C_0 \cdot 10^{-k\sqrt{C}}}$ vs. $C \cdot 10^{-k\sqrt{C}}$ for alkanohydrocarbonates. $C = C_0 + C_a$ for (a), (b), (c) and (d): $k = 0$; for (e) and (f); $k = 0.22$.

$$w_e \sim \frac{e^2}{Dr} = 7.7 \cdot 10^{-13} \text{ ergs},$$

$$\frac{w_e}{kT} \sim 2.0.$$

And we have obtained the value of w_e of reasonable order of magnitude.

Summary

The previously proposed theory on the critical micelle concentration is extended and revised, considering the effects of coexisting small ions. Using the theory of the adsorption equilibrium instead of that of the flat electrical double layer, we obtain an equation for the salt effect on the c. m. c., which is of somewhat different form from the usual experimental formula. It is pointed out that the activities of ions should be used instead of the stoichiometric concentrations. Comparisons are made with available experimental works and the agreement is shown to be good.

Zusammenfassung

Die früher veröffentlichte Theorie (1) über die kritische Mizellkonzentration wurde erweitert und verbessert, indem wir die Wirkung der gleichzeitig anwesenden Ionen in Betracht zogen. Um den Effekt der Salze auf die kritische Mizellkonzentration zu untersuchen, benutzen wir die Theorie des Adsorptionsgleichgewichtes anstatt der Theorie der ebenen elektrischen Doppelschicht, und unsere Theorie führte zu einer von den üblichen experimentellen Formeln etwas verschiedenen Gleichung. Es wurde gezeigt, daß die Aktivität der Ionen anstatt der stöchiometrischen Konzentration gebraucht werden muß. Unsere Theorie steht in guter Übereinstimmung mit existierenden experimentellen Resultaten.

References

1) Ooshika, Y., J. Colloid Sci. **9**, 254 (1954).
2) Hobbs, M. E., J. Phys. & Colloid Chem. **55**, 675 (1951).
3) Shinoda, K., Bull. Chem. Soc. Jap. **26**, 101 (1953).
4) Corrin, M. L., J. Colloid Sci. **3**, 333 (1948).
5) Osawa, F., N. Imai and I. Kagawa, J. Polymer Sci **13**, 93 (1954).
6) Herzfeld, S. H., J. Phys. Chem. **56**, 959 (1952).

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Über Austrocknungssprünge

Von Carl Koch

Mit 24 Abbildungen in 30 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 25. Juli 1955)

In einer, in dieser Zeitschrift erschienenen (1954), als programmatisch zu bezeichnenden Mitteilung habe ich in einer Abbildung und kurzem Text auf das hier zu bearbeitende Thema hingewiesen. Über morphologische Befunde an Austrocknungsspalten und -sprüngen sowie über ihre Entstehungsweise liegen bisher nur spärliche Mitteilungen vor, obzwar man diesen Erscheinungen sehr häufig begegnet. Diese sind in verschiedener Größenordnung an den verschiedensten Materialien zu beobachten; an trocknendem Lehmboden, Leim- und Gummisorten, an Lacken und Firnissen, an Tonglasuren, Glasfäden, optisch bearbeiteten Glasflächen, an Kochsalzkristallen, um nur einige Beispiele aufzuzeigen. Vorerst schien es, als ob dieses Gebiet der Kolloidik zu den leichter zu bearbeitenden gehören dürfte. Im Laufe der Versuche erwies sich jedoch die Zahl der erhobenen Befunde unerwartet groß, so daß hier nicht nur mit Rücksicht auf den verfügbaren Raum sondern eher einer inneren Ordnung wegen eine Auslese getroffen werden mußte.

Arbeiten älteren Datums, welche sich mit Austrocknungserscheinungen an Fischleimfilmen (Moeller 1916, 1919) und an Eiklartropfen (Fischer und Hooker 1916) befassen, und einige andere, welche analoge Untersuchungen an kolloid gelösten anorganischen Stoffen zum Inhalt haben, sind bei Kopaczewski (1933) angeführt. Neuere einschlägige Arbeiten entnehme ich dem Handbuch von Adam (1949): Griffith (1920) hat nachweisen können, daß bei frisch gezogenen Glasfäden die Zugfestigkeit nach einigen Stunden abnimmt. Diese Erscheinung wird auf die Bildung von Sprüngen in diesem Material zurückgeführt. Smekal hat in mehreren Arbeiten (1933, 1934) den Nachweis zu führen versucht, daß oberflächliche Sprünge stets ein Zeichen primärer, tiefer Sprünge darstellen. Andrade und Mitarbeiter (1936, 1935) haben auf die zu untersuchende Oberfläche einen dünnen Metallfilm aufgetragen und nach Erhitzen sorgfältig gereinigt. Die Metallschmelze dringt in die dünnen Spalträume ein und bringt sie dadurch zu besserer Darstellung. Dieses Verfahren hat Sprünge an verschiedenen Glassorten und an Diamanten nachgewiesen.

Nach Angabe der Autoren zeigt die eben angeführte Methode mechanisch verursachte Unregelmäßigkeiten der Oberfläche, wie etwa Ritze, nicht an und kann somit zur Unterscheidung dieser von den Sprüngen herangezogen werden. Quere parallele Sprünge in der Wand eines Pyrexrohres und Sprünge an der Oberfläche eines optisch polierten Glases werden bei Adam (loc. cit.) im Dunkelfeld abgebildet. Kisch (1933) hat an angetrockneten Lösungen anorganischer Stoffe eine zum Tropfenrand konzentrische Kristallschichtung beschrieben. Diese Arbeit enthält einige Fingerzeige zur Erklärung dieser Erscheinung, welche, nach Ansicht des Verfassers, durch die Anwesenheit eines nicht löslichen Fremdkörpers im Bereiche des trocknenden Tropfens bedingt wird.

Technik und Material

Einige technische Einzelheiten sind in meiner früheren, in dieser Zeitschrift (1954) erschienenen Mitteilung enthalten.

Die zu untersuchende Flüssigkeitsmenge, jeweils 0,1 cm³, wurde in die dort beschriebenen Azetonkittringe eingetragen und mittels eines Glasstäbchens verteilt oder als freier, sitzender oder hängender Tropfen angetrocknet. Der Durchmesser der Ringe wurde etwas weiter gewählt und betrug 14 mm. Auch wurden dünne Ausstriche hergestellt. Die Trocknung wurde im Brutschrank bei 37° C oder über einer Heizplatte bei etwa 43° C vorgenommen. Weiter habe ich die Flüssigkeit mit einer 7 mm weiten mit Silikonfirnis überzogenen Metallöse aufgenommen und diese dünne Schicht bei horizontaler Lage der Öse getrocknet. Schließlich habe ich Tropfen auf einen reinen Spiegel metallischen Quecksilbers aufgetragen, getrocknet von der Unterlage abgelöst und unter dem Mikroskop untersucht.

Zu allen diesen Versuchen wurden anfangs verschiedene Stoffe herangezogen. Schließlich beschränkte ich mich auf Polyvinylpyrrolidon in wäßriger und alkoholischer Lösung, sowie auf Eiklar im Volumverhältnis 1 : 3 mit destilliertem Wasser versetzt, geschüttelt, papierfiltriert und durch Cellophanmembran gegen Leitungswasser dialysiert. Diese Stammlösung wurde zur Ansetzung der Versuche im Verhältnis 1 : 10 mit Wasser verdünnt. Die wäßrigen und alkoholischen Polyvinylpyrrolidonlösungen lassen sich, auch als angetrocknete Tropfen, mit Joddämpfen mahagonibraun anfärben. Diese Färbung ist auffallend beständig. Eiweißlösungen lassen sich mit Nigrosin graublau färben.

Die Ergebnisse an Eiklar- und Polyvinylpyrrolidonlösungen sind wesensgleich; erstere eignet sich besser zu Übersichtsbildern, die zweite zeigt im angetrockneten Tropfen feinere Einzelheiten auf. Zusätzliche technische Details sind im weiteren Text erwähnt.

Beschreibung der mikroskopischen Befunde und Anmerkungen

Abb. 1 (Eiklar, Vergr. 45×, siehe auch Abb. 3 der früheren Arbeit). Austrocknungssprünge, welche die trockene Lamelle in bandförmige Abschnitte oder polygonale Platten aufteilen. Verlauf der Sprünge gerade oder leicht gekrümmt. Einige klaffende Spalten. Im Bereich einiger Platten runde oder birnförmige hellere Areale. Diese sind (aus der Abbildung zu entnehmen) von Newtonschen farbigen, konzentrisch angeordneten Ringen umgeben. Die Breite dieser Ringe und der zwischen ihnen bestehenden Abstände nimmt gegen die Peripherie der Platte ab. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Dicke der Platte peripherwärts zunimmt. Die hellen scheibenförmigen Areale stellen die dünnsten Gebiete der Platte dar. Besonders bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß an den Austrocknungssprüngen Überkreuzungsfiguren fehlen. Auf die Bedeutung dieser Feststellung wird später eingegangen werden.

Abb. 2 und 2a (Polyvinylpyrrolidon 3%, Vergr. 45×). Sprünge, welche innerhalb des Plattenareals enden, ohne die nächstliegende Sprunglinie zu erreichen. Endwärts tragen diese Sprünge eine sondenkopfförmige Verdickung. Helle zentrale Scheiben auch hier zu erkennen. Auch an beiden Enden freie, isolierte Sprünge kommen vor (siehe Abb. 6).

Abb. 3 (Polyvinylpyrrolidon 5%, Vergr. 45×). Lichtzüge umgeben die hellen Scheiben in verschiedener Distanz. Rechts oben im Bilde ein Bläschen, dessen zarte Wand durch eine dichte randständige Schraffierung kenntlich ist. Auf die Bedeutung dieser Lichtzüge wird später eingegangen werden.

Abb. 4 und 4a (Eiklar, Vergr. 45×). Behaucht man Präparate, welche ein Netz von Austrocknungssprüngen zeigen, so nimmt der Flächeninhalt der einzelnen Platten durch Wasseraufnahme zu. Diese Quellung äußert sich in einem Verstreichen der Spalten und der Sprünge, welche eine doppelte, optisch bedingte Begrenzung annehmen können. Auffallend sind die balken- oder spindelförmigen schwarzen Strecken, welche tiefere noch nicht verquollene Teile der Spalt- oder Sprunglinie darstellen. Die Verquellung der durchgreifenden Spalten oder Sprünge geht erst in oberflächlichen Lagen der Lamelle vor sich, während in tieferen Lagen einige Abschnitte der Sprünge noch klaffen oder eben durch die Quellung der oberflächlichen Lagen zum Klaffen gebracht werden. Sind im Präparat die im Text zu Abb. 3 erwähnten Lichtzüge vorhanden, so weichen diese, nach Behauchen des Präparates, weiter voneinander ab und werden gegen die Peripherie der Platte hin verlegt.

Abb. 5 (Eiklar, Nigrosinfärbung, Vergr. 45×). In diesem abgelagerten Präparat haben sich einzelne Platten von ihrer Unterlage abgelöst. Ihrer Verlagerung wurde mit einer Glasnadel nachgeholfen. Durchscheinende, bandförmige oder polygonale Platten mit scharfen Kanten. Spalt- oder Sprungflächen rechtwinklig zur Oberfläche der Platte ausgerichtet. Nach Behauchung rollen sich die bandförmigen Abschnitte manschettenartig von der Unterlage weg. Rinnenförmige Verbiegung wurde nicht beobachtet. Diese Einrollung bringt manchmal die Spaltflächen selbst zur Anschauung. Die Spaltflächen sind meist eben, glatt, ohne im Lichtmikroskop zu erkennende Details. Auch hier, wie in Abb. 3, sind die dort erwähnten Lichtzüge innerhalb des Plattenareals zu sehen.

Abb. 6 (Polyvinylpyrrolidon, 5% in Alkohol, Vergr. 45×). Gruppen kurzer geradliniger, einen stumpfen Winkel einschließender oder sternartig angeordneter Sprünge, isoliert und ohne ersichtliche Ordnung gelagert. Bei Lupenbetrachtung dieser Abbildung, im Mikroskop deutlich zu erkennen, liegt innerhalb des Mittelpunktes der Sternfiguren oder im Winkelscheitel je ein (atmosphärischer) Fremdkörper. Statt des Fremdkörpers kann auch eine winzige Luftblase vorhanden sein. Die Lokalisation und Ausbildung dieser isolierten Sprünge ist zweifellos an die Anwesenheit dieser Fremdkörper gebunden.

Abb. 7, 7a und 7b (Polyvinylpyrrolidon 5%, 5%, 30%, Vergr. 45×, 45×, 252×). Die eben ausgesprochene Behauptung wird an diesen Abbildungen deutlicher veranschaulicht: In Abb. 7 „induziert" eine Luftblase eine lange Sprunglinie; Abb. 7a zeigt einen groben Fremdkörper (Cellulosefaden) mit 6 radiären Sprüngen, weiters lineare Sprünge mit mittelständigem kleinem Fremdkörper; Abb. 7b, bei stärkerer Vergrößerung, einen (atmosphärischen) Fremdkörper mit einer Sternfigur zartester Sprünge. Sind zwei oder mehrere, annähernd in einer Linie liegende Luftblasen vorhanden, so verläuft der Sprung meist in der durch diese Bläschen festgelegten Richtung.

Abb. 8 (Polyvinylpyrrolidon 20%, Vergr. 45×). An Trockenpräparaten hochkonzentrierter Lösungen von Polyvinylpyrrolidon (über 20%) sind Sprünge zu

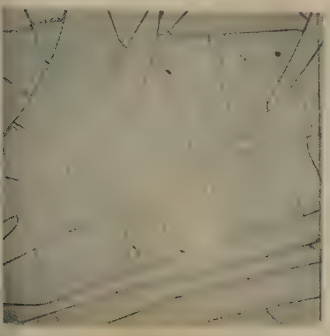
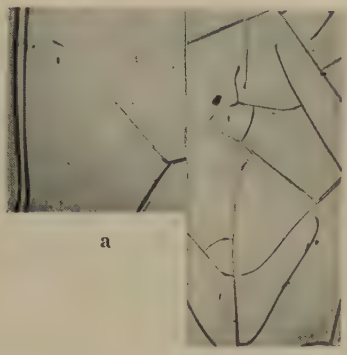


Abb. 1



a b

Abb. 2

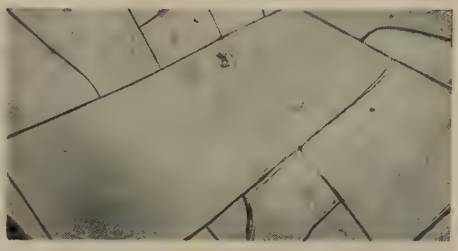
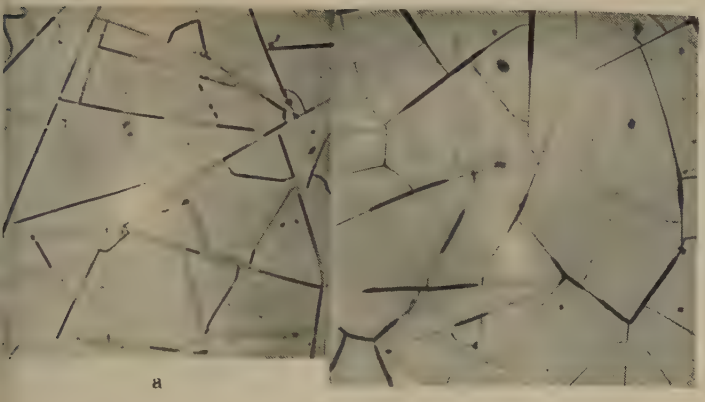


Abb. 3

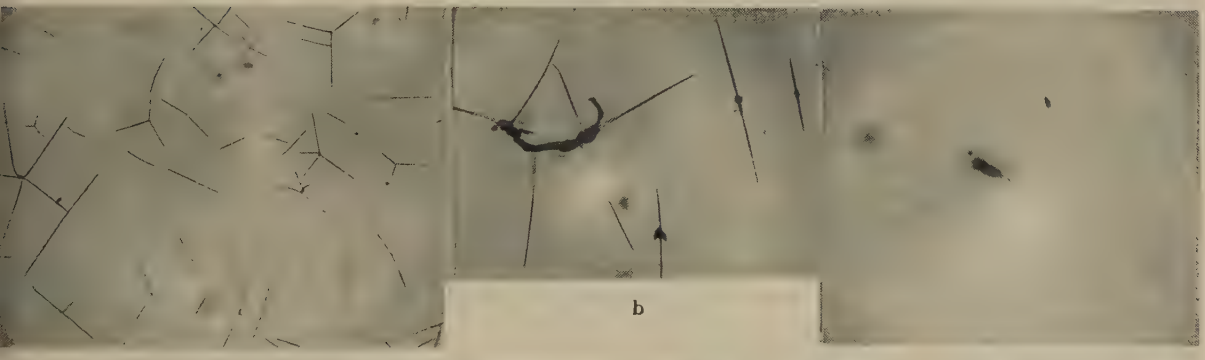


a b

Abb. 4

Abb. 5

a



b c

Abb. 6 Abb. 7

Abb. 8

Abb. 9

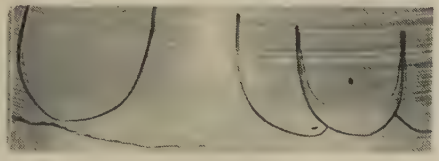


Abb. 10

sehen, welche nicht glattrandig sind, sondern unregelmäßig verteilte, dorn- und stachelförmige sowie kugelige Verbreiterungen zeigen. Die beiden erstgenannten Verbreiterungen sind dadurch bedingt, daß die Verlaufsrichtung der Spaltfläche in diesen kurzen Abschnitten nicht rechtwinklig zur Oberfläche der Platte, sondern schräg gelagert ist.

Abb. 9 (Polyvinylpyrrolidon, Vergr. 45×). Unter den eben angeführten Versuchsbedingungen kommen auch neben den bereits erwähnten dornförmigen Verbreiterungen quirl- oder wedelförmig angeordnete kurze Sprünge zur Ansicht, sowie eine Anzahl parallel angeordneter Sprünge verschiedener Länge (im Bilde rechts oben). Auf diese Erscheinungen wird später nochmals verwiesen werden.

Die nächsten Abbildungen (10—17) entstammen während der Trocknungszeit beobachteten und photographierten Präparaten.

Abb. 10 (Eiklar, Vergr.45×). Erstes Auftreten von Sprüngen, stets am Rande des trocknenden Tropfens, als bogenförmige isolierte oder gruppenweise angeordnete Linien, deren Konvexität stets randwärts gerichtet ist. Diese Linien enden annähernd auf gleicher Höhe. Die Endpunkte zeigen eine geringe Verdickung. Ferner sieht man abwechselnd helle und dunkle Linien, in streng paralleler, dem Tropfenrand entsprechender Anordnung. Bei wechselnd hoher Einstellung des Mikroskops schlagen die dunklen Linien in helle um, die hellen in dunkle. Diese Linien sind die ersten Anzeichen der beginnenden Eintrocknung des Tropfens (siehe auch Abb. 21).

Abb. 11 (Eiklar, Vergr. 45×). Längere Sprunglinien, welche auf gleicher Höhe enden. Einige Quersprünge bereits angebildet. Verdünnte Stellen, scheibenförmig, im Bereiche der arkadenweise begrenzten Platten. Die im Text zu Abb. 10 erwähnte, dem Tropfenrand parallele, abwechselnd aus hellen und dunklen Linien bestehende Zeichnung hat an Ausdehnung zugenommen.

Abb. 12 (Eiklar, Vergr. 45×). Die peripheren Arkaden sind durch Quersprünge abgegrenzt. Kreisabschnittförmige Sprünge parallel zu einem Randteil der scheibenförmigen Verdünnung sind zu erkennen.

Abb. 13 (Eiklar, Vergr. 45×). Die scheibenförmigen verdünnten Stellen sind von kreisförmigen Sprüngen umgeben. Kurze Sprünge im Bereiche der hellen Areale, als Zeichen dafür, daß diese keine Lücken, sondern eben verdünnte dellenartige Teile der Platte darstellen.

Abb. 14 (Eiklar, Vergr. 45×). Besonders bemerkenswert die wiederum auf gleicher Höhe endenden Sprünge, und, bei Lupenbetrachtung der Abbildung, zarteste Ansätze zur nächsten Verlängerung.

Abb. 15 (Eiklar, Vergr. 45×). Auftreibungen im Verlauf der Sprunglinien. Diese Auftreibungen befinden sich auf gleicher Höhe und sind als Schalt- oder Pfropfstellen zu bezeichnen. Sie kommen nicht in allen an Eiklar gewonnenen Präparaten vor und fehlen in den Polyvinylpyrrolidonproben. Die photographische Wiedergabe dieser Schaltstellen hat fast versagt (Abb. 15b). Daher habe ich versucht, diese Stellen zu zeichnen (Abb. 15c). Die Form dieser Schaltstücke ist als trichtergelenkspfannen- oder säulenpolsterartig zu bezeichnen. An einigen ist eine Quergliederung zu erkennen. Die breiteren Flächen dieser Schaltstücke sind stets der Wachstumsrichtung der Sprünge zugewendet. Auf die Bedeutung dieser Erscheinung wird später eingegangen werden.

Abb. 15a (Eiklar, Vergr. 252×).

Abb. 15b (Eiklar, Zeichnungen, Vergr. etwa 600×).

Abb. 16 (Eiklar, Vergr. 45×). Hier sind die wiederholt angegebenen Einzelheiten der vorhergehenden Abbildungen in ihrer vollen Entwicklung synoptisch zu erkennen. Ihre Anordnung in zwei Doppeletagen ist nicht häufig.

Abb. 17 (Eiklar, Vergr. 45×). Zentrale Partie eines bei höherer Temperatur getrockneten Tropfens. Radiäre Sprünge mit spärlichen queren Verbindungen. Konzentrische, abwechselnd helle und dunkle Streifung. Große blasenförmige Bildung, welche während der Trocknung pulsierende Bewegung zeigt und durch Wasserdampf verursacht ist. Die Wand dieser Blase trägt ihrerseits Risse und Austrocknungssprünge.

Die nächsten Abbildungen betreffen periodische Erscheinungen.

Abb. 18 (Polyvinylpyrrolidon 40%, Vergr. 45×). Dichtschraffierte Areale in der Nachbarschaft einer ovalen dünnen Zone. Schraffierung randwärts gröber.

Abb. 19 (Polyvinylpyrrolidon 20%, Vergr. 252×). Ähnliche Schraffierung konzentrisch zum Rande eines verdünnten scheibenförmigen Gebietes. Überquerung der einzelnen parallelen krummen Linien längs einer Geraden kommen vor, sowie auch winklige Abknickungen dieser Linien als Zeichen einer in ihrem Verlauf bestehenden Niveaudifferenz (Rand eines Bläschens).

Abb. 20 (Polyvinylpyrrolidon 20%, Vergr. 252×). Die oben erwähnte Schraffierung stellt oberflächliche, nicht durchgreifende Sprünge dar, diese können jedoch auch in durchgreifende Sprünge übergehen.

Abb. 21 (Eiklar, Vergr. 45×, siehe auch Abb. 10 bis 16). Periodische, dem Tropfenrand entsprechende, parallele Streifung, deren Verlauf durch einen Fremdkörper (Cellulosefaden) abgelenkt wird. Die palisaden- oder fächerförmigen Zugfalten im Bereiche des Fadens sind in ganz oberflächlichen Lagen der trocknenden Lamelle vorhanden.

Abb. 22 (Eiklar, Vergr. 45×). Die Flüssigkeit wurde mit einer Öse aufgenommen und getrocknet. Rechts oben im Bilde ein Teil der Öse. Innerhalb dieser ein zartes, zum Teil faltiges Häutchen, welches in Farben dünner Blättchen schillert. Peripherwärts ganz kurze Risse, jedoch keine Austrocknungssprünge. Die trockene Membran hat sich in einem Teil des Umfanges von der Öse abgelöst. Dieser Befund hat insofern Bedeutung, als er den Einfluß der Unterlage auf die Entstehung der Sprünge anzeigt. Hier sei bereits angemerkt, daß auch die auf einen Spiegel metallischen Quecksilbers vorsichtig aufgetropften und in diesem Zustand getrockneten Mengen der Modellsubstanzen keine Sprünge aufweisen. Eiklar trocknet zu einem hochgradig geschrumpften, geknüllten Häutchen; Polyvinylpyrrolidonlösung zu einer scheibenförmigen glatten Membran; beide — wie nochmals hervorgehoben — ohne Austrocknungssprünge. Letzthin habe ich nachweisen können, daß an getrockneten Schaumblasenwänden einer Knochenleimlösung oder einer Mischung dieser mit Polyvinylpyrrolidon — wie im oben angegebenen Ösenversuch — wohl Risse aber keine Austrocknungssprünge zu sehen sind.

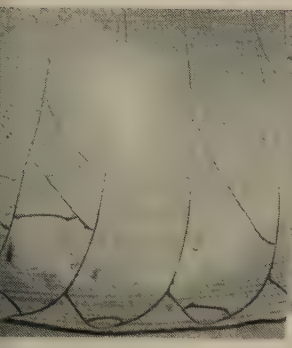


Abb. 11

Abb. 12

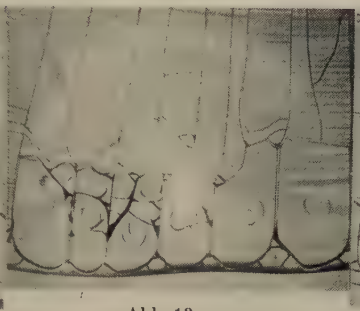


Abb. 13

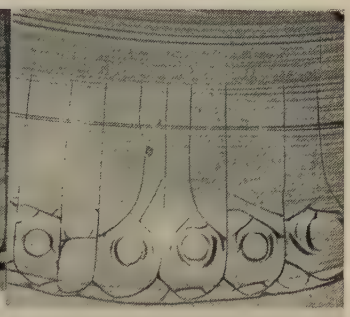
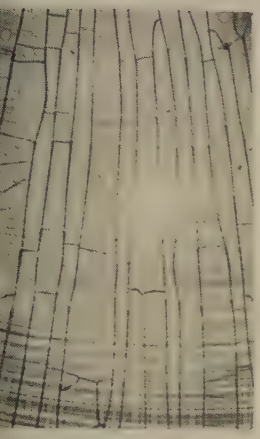
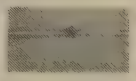


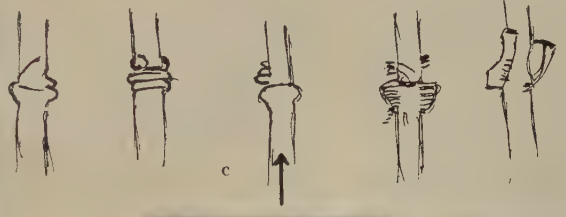
Abb. 14



a



b



c

Abb. 15

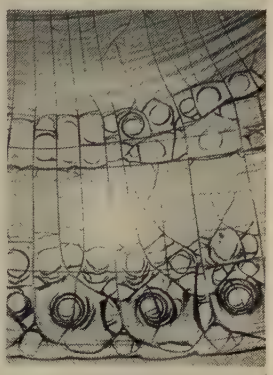


Abb. 16

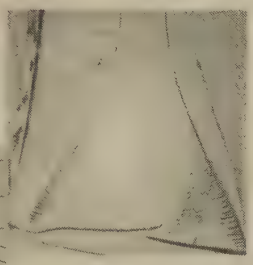


Abb. 18

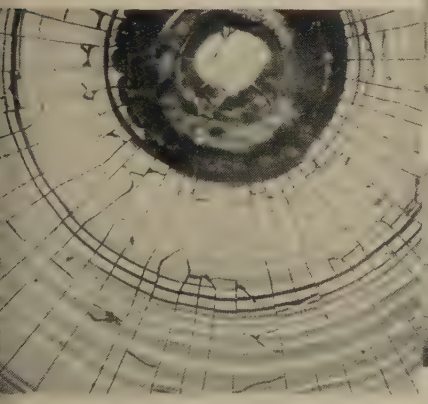


Abb. 17

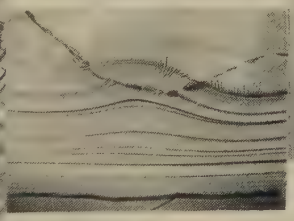


Abb. 21

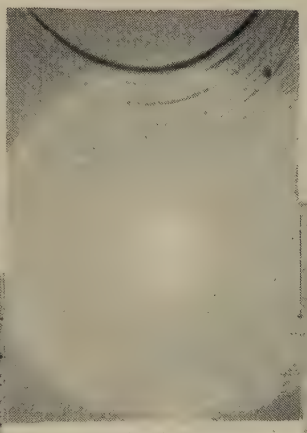


Abb. 19

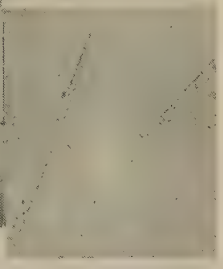


Abb. 23

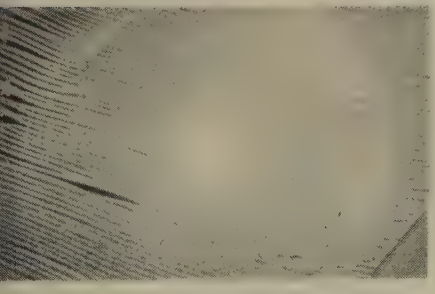


Abb. 20

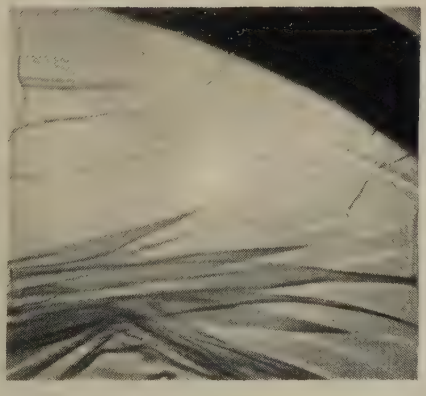


Abb. 22

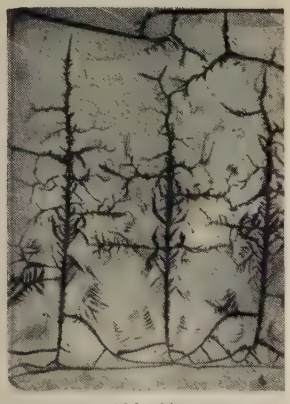


Abb. 24

Abb. 23 (Polyvinylpyrrolidon 15%, Vergr. 45×). Hauchdünner Ausstrich auf Glasplatte, welcher fast momentan eintrocknet. Seine Anwesenheit ist unter dem Mikroskop kaum zu erkennen. Hier ist die Ritzprobe dienlich. Diese Probe ist überhaupt als Nachweis eines gewissen Trocknungsgrades zu gebrauchen. Im Bilde zwei Ritzspuren, als gerade Doppellinien.

Abb. 24 (Polyvinylpyrrolidon, Essigsäurezusatz, Vergr. 45×). Dient als Voranzeige eines Effektes, welcher durch Zusatz von Essigsäure zu den verwendeten Modellösungen zu erzielen ist. Hier wurde zu 15% Polyvinylpyrrolidonlösung eine gleiche Menge 2 m Essigsäure zugefügt. Doch ist dieser Effekt auch mit 5% Lösung zu erzielen. Man sieht dornstrauchartig verzweigte, in regelmäßigen Abständen gelagerte palisadenförmige Sprünge, randwärts im „trockenen" Tropfen. Die Verzweigungen sind zahlreich. Areale, welche haarscheitelartig angeordnete parallele Sprünge zeigen, sind zwischen den Palisaden zu erkennen. Ich habe bisher vergebens versucht, diesen Effekt durch Zusatz verdünnter Mineralsäuren zu erhalten. Ein Fingerzeig, der vielleicht eine Deutung dieses Effektes anbahnen könnte, liegt in dem Vergleich dieser Abbildung mit Abb. 8 und 9: Diese Abbildungen sind „trockenen" Tropfen hochkonzentrierter (20%) Polyvinylpyrrolidonlösungen entnommen und zeigen dorn- und stachelförmige wie auch wedel- oder quirlförmige Sprünge. Als Arbeitshypothese wäre demnach anzunehmen, daß Essigsäurezusatz so wirkt, „als ob" er die Konzentration der hochmolekularen Lösung erhöhte.

Ergänzungen und Folgerungen

Form der angetrockneten Tropfen: Die auch als hängend angelegten Tropfen zeigen in angetrocknetem Zustand einen randständigen Wulst. Diese Erscheinung ist besonders gut an mittels Joddämpfen braunrot gefärbten Tropfen von Polyvinylpyrrolidonlösungen zu sehen. Dieser Wulst deutet darauf hin, daß die Packung der dispersen Phase randwärts dichter ist. Der Rand des Tropfens trocknet früher ein als dessen zentrale Partien, da eben höher konzentrierte Lösungen hochmolekularer Stoffe früher eintrocknen als dünnere Lösungen derselben Stoffe. Daher können in Randpartien des eingetrockneten Tropfens Austrocknungssprünge zu sehen sein, während diese in zentralen Abschnitten desselben Tropfens fehlen.

Kennzeichen der Austrocknungssprünge: Wie bereits kurz erwähnt (Text zu Abb. 1) kommen Überkreuzungsfiguren im Bereiche der Austrocknungssprünge niemals vor. Diese Tatsache kann zur Differenzierung von Austrocknungssprüngen gegen Bruchlinien, Ritzer und Ätzeffekte verwendet werden. Sie geht darauf zurück, daß Längs- und Quersprünge während der Trocknung in verschiedenen Zeitabschnitten entstehen, so daß eine genaue Übereinstimmung in der Lage von Quersprüngen im Sinne einer Kreuzfigur statistisch als unwahrscheinlich zu bezeichnen ist.

Quellung: Nach Anhauchen der Trockenpräparate können Quellungserscheinungen beobachtet werden, welche eine Vergrößerung der Oberfläche der einzelnen Platten und ein Verstreichen der Spalten und Sprünge zur Folge haben. Diese Quellung erfaßt nicht gleichzeitig die Gesamtdicke der Lamelle, sondern betrifft zuerst oberflächliche Lagen derselben, später die tieferen. Die Oberflächenvergrößerung durch Quellung ist außerdem an der Verlagerung der im Text zu Abb. 3 erwähnten Lichtzüge gegen die Peripherie der Platte zu erkennen.

Diskontinuierliche Längenzunahme der Sprünge; Schalt- oder Propfstellen: Bei Beobachtung von trocknenden Eiklartropfen unter dem Mikroskop tritt die in der Beschriftung erwähnte Erscheinung öfters klar zutage. Auf die Endpunkte der sich anbildenden Austrocknungssprünge in gleicher Höhe wurde im Text zu Abb. 10 und 14 besonders hingewiesen. Die Längenzunahme der Sprünge erfolgt nicht stetig, sondern ruckweise, indem diese in durch kurze Pausen getrennten Zeitabschnitten um eine bestimmte Strecke zentralwärts vorschießen. Dieser ruckweisen Verlängerung geht die Erscheinung eines Lichtstreifes unmittelbar voran, welcher einer Dehiszenzbildung in tiefen Lagen der Lamelle entspricht. Diese Beobachtung bestätigt die Ansicht von Smekal (1933, 1934), welcher annahm, daß oberflächliche Sprünge primär durch tiefere Dehiszenzen bedingt sind. Als morphologisch faßbares, dauerndes Merkmal dieses streckenweisen Vorschießens der Sprünge sind die in Abbildung 15a, 15b und c abgebildeten Schalt- oder Propfstücke aufzufassen.

Bedingungen, welche die Ausbildung von Austrocknungssprüngen nicht zulassen: Die in einer Öse aufgenommenen und getrockneten Flüssigkeitsmengen zeigen keine Austrocknungssprünge (siehe Abb. 22). In hauchdünnen, angetrockneten Ausstrichen fehlen Austrocknungssprünge (siehe Abbildung 23). In über einem Quecksilberspiegel angetrockneten Tropfen, sowie in angetrockneten Tropfen hochgradig verdünnter Lösung kommen Austrocknungssprünge nicht vor. Diese Bedingungen weisen darauf hin, daß zur Entstehung von Austrocknungssprüngen eine gewisse Dicke der zur Trocknung angelegten Schichte sowie eine gewisse Konzentration der anzu-

trocknenden Lösung notwendig ist. Auch muß eine Unterlage vorhanden sein, an der sich die antrocknende Lamelle anheften kann. Der Quecksilberspiegel stellt zwar eine Unterlage, aber keine Haftfläche dar.

Periodische Erscheinungen: Als erstes Anzeichen der beginnenden Eintrocknung sind die am Rande des Tropfens beginnenden und mit diesem konzentrischen Rillenbildungen anzusehen. Diese sind in antrocknenden Eiklarlösungen besonders deutlich, aber auch an Polyvinylpyrrolidonlösungen zu beobachten. Diese Rillenbildungen können später das gesamte Tropfenareal einnehmen. Der angetrocknete Tropfen gleicht dann einer winzigen Grammophonplatte und schillert, bei schrägem Lichteinfall, in Gitterfarben (Abb. 10 bis 16; Abb. 21). Weiters sind als periodische Erscheinungen die an Bläschenwänden und in der Umgebung der verdünnten Plattenareale sichtbaren bogenförmigen parallelen Schraffierungen zu bezeichnen (Abb. 2; 18—20). Sie stellen oberflächliche, nicht durchgreifende Austrocknungslinien dar.

Arbeitshypothese: Diese hat folgende Ergebnisse der hier angestellten Versuche zu berücksichtigen: Fehlen von Austrocknungssprüngen in dünnsten zur Trocknung angelegten Schichten oder in hochverdünnten Lösungen makromolekularer Stoffe. Wirkung der Unterlage, welche eine Haftfläche abgeben muß, damit sich Austrocknungssprünge in dem trocknenden Material bilden können. Auslösende Wirkung von Fremdkörpern auf die Anbildung von isolierten Sprüngen. Bei den oben angedeuteten Ösenversuchen ist anzunehmen, daß hier bereits ausgangsweise „Oberflächenschichten" zur Austrocknung angelegt wurden. Die Gesamtheit der eben angeführten Bedingungen deutet darauf hin, daß Austrocknungssprünge auftreten, falls während der Trocknungszeit eine Umordnung der Moleküle von der lockeren Packung im Innern der Flüssigkeitsschicht zur dichteren der Oberfläche vor sich geht. Ist, wie im Ösenversuch oder in hauchdünnen Ausstrichen, die Flüssigkeitsschicht bereits ausgangsweise einer „Oberflächenschicht" gleichzusetzen, so treten Austrocknungssprünge nicht auf. Ferner muß eine die oben erwähnte Umordnung störende Wirkung der Haftfläche in Betracht gezogen werden, sowie eine gerichtete Umlagerung der Moleküle durch die Anwesenheit von Fremdkörpern. Die in eintrocknenden und trockenen Tropfen von Eiklarlösungen und Polyvinylpyrrolidonlösungen beobachteten, dem Tropfenrand parallelen, Rillenbildungen und andere hier beschriebene periodische Erscheinungen bedürfen einer weiteren Bearbeitung und sind auf Grund morphologischer Beobachtungen bisher keiner zulänglichen Deutung fähig.

Zusammenfassung

Verf. hat Eiklar- und Polyvinylpyrrolidonlösungen in angetrockneten Tropfen und Ausstrichen untersucht und den Feinbau der in diesen Präparaten sichtbaren Austrocknungssprünge beschrieben und abgebildet. Ferner hat Verf. die Entstehung dieser Sprünge während der Trocknungszeit unter dem Lichtmikroskop verfolgt. Als hauptsächlichste Ergebnisse werden hier folgende angeführt:

Die durch Trocknung hochmolekularer Flüssigkeiten entstehenden Sprünge zerlegen das Areal der trockenen Lamelle in bandförmige oder polygonale Platten. Ein kennzeichnendes Merkmal der Austrocknungssprünge besteht darin, daß Überkreuzungsfiguren derselben fehlen. Die einzelnen Plätten sind randwärts dicker und zeigen in zentralen Partien eine scheibenförmig eingedellte dünnste Stelle auf. Diese Dellen können durch kleine Bläschen innerhalb der trockenen Lamelle vertreten sein. Die Sprünge haben meist orthogonal zu der Oberfläche der Platte gerichtete Spaltflächen, jedoch kommen, auf kurzen Strecken, auch schräg verlaufende vor, während lamellierende, d. h. parallel zur Oberfläche die Lamelle aufsplitternde Spaltflächen nicht vorkommen. Die Erscheinungen während der Trocknungszeit stehen unter dem Zeichen des periodischen Geschehens. So beginnt, noch bevor Austrocknungssprünge auftreten, am Rande des eintrocknenden Tropfens eine konzentrische Rillenbildung, welche sich zentralwärts vorschiebt und das gesamte Areal des Tropfens einnehmen kann.

Die Ausbildung der Sprünge selbst geht nicht stetig fortschreitend, sondern ruckweise vor sich. Der Trocknung des Materials innerhalb der einzelnen Platten geht eine Wellenbewegung desselben voran. Die Lokalisierung der ersten Austrocknungssprünge ist oft durch die Anwesenheit von kleinen Luftblasen oder Fremdkörpern bedingt. Ist einmal die Sprungbildung eingeleitet, so geht die Verlängerung und Vermehrung der Sprünge als „Kettenreaktion" weiter. An dünnen Stellen der Platten ist öfters eine bogenförmige, zarte parallele Schraffierung zu sehen, wohl als Zeichen einer periodischen Anordnung nicht durchgreifender Sprünge. Die Tatsache, daß in einer Öse oder über einem Quecksilberspiegel eingetrocknete Mengen der Modellflüssigkeiten sowie an deren trockenen Schaumblasenwänden keine Austrocknungssprünge vorkommen, ist als Fingerzeig zur Deutung der Entstehungsweise dieser Sprünge verwendbar. An hauchdünnen trockenen Ausstrichen sind ebenfalls keine Sprünge zu sehen, diese fehlen auch an angetrockneten Tropfen hochverdünnter Lösungen. Auf die Wirkung des Essigsäurezusatzes sei hier verwiesen.

Schrifttum

Adam, The physics and chemistry of surfaces (London 1949).

Andrade, E. N. da C., Science Progr. **593** (1936).

Andrade, E. N. da C. und Martindale, Phil. Transact. **235** (1935).

Danielli, Cell physiology and pharmacology (Amsterdam 1951).

Fischer, M. H. und Hooker, Kolloid-Z. **19** (1916).
Griffith, Phil. Transact. **221** (1920).
Frey-Wyssling, A., Submikr. Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Turin 1951); Die submikr. Struktur des Cytoplasmas (Wien 1955).
Kisch, B., Kolloid-Z. **65** (1933).
Koch, C., Kolloid-Z. **128** (1954); Ophthalmologica **124** (1952); **128** (1954).
Kopaczewski, Traite de Biocolloïdologie (Paris 1933).
Moeller, Kolloid-Z. **19** (1916); **23** (1919).
Smekal, A., Physik. Z. **34** (1933); Z. techn. Physik **15** (1934).
Staudinger, H., Die makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung für die Protoplasmaforschung (Wien 1954).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Über die Aufladung an der Grenzfläche Dielektrikum/Metall bei tiefen Temperaturen

Von W. L. H. Moll

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 23. September 1955)

Benutzt man organische Substanzen als Dielektrikum eines Kondensators, so zeigt der Kondensator dann eine Spannung, wenn die eine Elektrode schnell und tief gekühlt wird. Bei Phenol, o-Kresol und Benzylalkohol wurden hierbei Spannungen von mehr als 10 kV erreicht.

Die Aufladung entstand in der Grenzschicht Dielektrikum/Metall und erreichte Werte von über 80 elektrostatischen Einheiten/cm². Das Vorzeichen war von der Molekülstruktur abhängig.

Meßanordnung

Da der Primärvorgang des untersuchten Effektes noch unbekannt ist und in seiner Erscheinungsform von der experimentellen Anordnung abhängt, soll diese genauer beschrieben werden. Die Meßanordnung geht aus Abb. 1 hervor. Die Meßzelle bestand aus zwei ineinanderhängenden Kupferbechern (⌀ 30 und 68 mm, Leerkapazität 16 pF). Ihr Zwischenraum war zu $^2/_3$ mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt. Die bei der Abkühlung des inneren Bechers mit flüssiger Luft auftretende Potentialdifferenz wurde mit einem Einfadenelektrometer nach Wulf (mit Hilfsspannung, Bernsteinisolierung, Kapazität 3 pF, innerer Widerstand $\sim 10^{17}\,\Omega$) gemessen. Höhere Spannungen wurden mit einem elektrostatischen Zeigerinstrument von Hartmann & Braun bestimmt (Kapazität 12 pF, innerer Widerstand $\sim 10^{14}\,\Omega$). Einzelne Messungen führten wir mit einem Hochspannungsmeßgerät von R. Schröder durch.

Bei allen Potentialmessungen war der äußere Becher geerdet. Die Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden wurde durch schnelles Eingießen von flüssiger Luft in den inneren Behälter erzeugt. Zur Vermeidung von Störungen befand sich die gesamte Meßanordnung in einem geerdeten Drahtkäfig. Auch der Einfülltrichter für die flüssige Luft war geerdet. — Die untersuchten Substanzen stammten von Merck. Sie wurden kurz vor dem Versuch über gebranntem Kalk destilliert (soweit es chemisch zulässig war).

Meßergebnisse

Die Messungen bestanden zunächst in der Aufnahme des zeitlichen Spannungsverlaufes. Hierbei zeigten alle Substanzen das auf der Abb. 2 ersichtliche charakteristische Verhalten: Kurz nach Beginn der Abkühlung stieg die Spannung steil an und erreichte in wenigen Minuten einen Maximalwert. Dieser Wert ist für die von uns untersuchten Substanzen in der Tabelle nach Größe und Vorzeichen aufgeführt. Die Höhe der Spannung war von der erreichten Temperatur und von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Unterbrach man die Kühlung der inneren Elektrode (z. B. in Abb. 2 nach 6 min), so sank die Spannung schnell auf Null und durchlief nach Verdampfen der restlichen flüssigen Luft unter Umkehr des Vorzeichens ein zweites Maximum. Ersetzte man dagegen laufend die verdampfende Luft, so fiel die Spannung langsam ab. Am Beispiel des Phenols wurde nach einer Stunde etwa ein

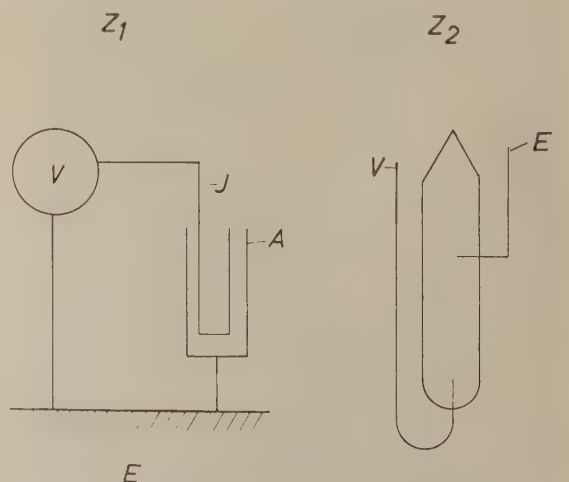


Abb. 1. Meßanordnung

V = Voltmeter
J = innere Elektrode
A = äußere Elektrode
E = Erde
Glaszelle
V = zum Voltmeter (Elektrometer)
E = zur Erde

Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Spannung

Drittel des maximalen Wertes gemessen. Nach Kurzschluß der beiden Elektroden bildete sich in einigen Minuten das Potential zurück, das in diesem Zeitpunkt ohne Kurzschluß erreicht worden wäre.

Versuche mit fester Kohlensäure ergaben einen Bruchteil (z. B. 10%) der mit flüssiger Luft erhaltenen Spannung. — Wegen des auffallend hohen Wertes für Phenol wurden viele Versuche mit dieser Substanz angestellt. Ein besonders reines Präparat (Schmelzpunkt 40,6° C) gab aber dieselben Werte wie die Qualität DAB 6. Der Effekt war in erster Näherung unabhängig von einem geringen Wassergehalt und von den Kristallisationsbedingungen. Der bemerkenswerte Unterschied der drei Kresole (siehe Tabelle) war unabhängig vom Reinheitsgrad. — Auch von dem Elektrodenmaterial erwies sich der Effekt in erster Näherung als unabhängig (Platin, Gold, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Zink). Die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden und ihre Größe schien kaum einen Einfluß zu haben. Wir erhielten denselben Effekt, wenn der Kupfer- oder Eisenbecher frisch abgeschmirgelt oder durch Erhitzen an der

Tabelle 1

Maximale Spannung bei einseitiger Abkühlung mit flüssiger Luft zwischen Kupferelektroden

Benzylalkohol	+ 12 kVolt
Trichloraethylen	+ 5 kVolt
Pyridin	+ 900 Volt
Anilin	+ 500 Volt
Anisol	+ 350 Volt
Benzoesäure	+ 250 Volt
Aethanol	+ 100 Volt
Acetopenon, i-Amylacetat, m-Kresol, p-Kresol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan	+ < 50 Volt
Chlorbenzol, Nitrobenzol	− < 50 Volt
Phenol-Hydrat*	− 300 Volt
Aceton	− 500 Volt
o-Kresol	− 10 kVolt
Phenol	− 12 kVolt

* Gesättigte Lösung von Wasser in Phenol.

Luft oxydiert war oder wenn die Fläche im Verhältnis 1:20 verkleinert wurde. — Mehrere Versuchsreihen wurden mit einer anderen Meßzelle (Z_2 in Abb. 1) durchgeführt. Die Meßzelle bestand aus einem Glasrohr (⌀ 23 mm), das im Hochvakuum mit der zu untersuchenden Substanz zum größeren Teil gefüllt und abgeschmolzen wurde. Die Meßzelle tauchte bei der Messung bis 2 cm unter der oberen Elektrode in ein Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft. Das Glasrohr um die untere Elektrodenzuführung erwies sich bei dieser Temperatur als vollkommener Isolator. Die Glaszelle hatte den Vorteil, daß eine Verunreinigung der organischen Substanz durch Kondenswasser, Luft usw. ausgeschlossen war. Der zeitliche Spannungsverlauf war derselbe wie bei der Kupferzelle.

Einige Versuchsreihen mit Phenol/Kupferzellen sollten den Ort der Potentialbildung und die Größe der Ladung ermitteln. Mit einem ballistischen Galvanometer fanden wir durch Kurzschlußmessungen Proportionalität von Ladung und Spannung. Aus den Ergebnissen konnte man auf eine Grenzflächenladung von 30 e. s. E./cm² schließen. Durch Messungen mit Sonden stellten wir fest, daß in 3 mm Abstand von der gekühlten Elektrode zu Beginn des Versuches kein Potential gegen die Außenelektrode zu messen war, obgleich der gekühlte Kupferzylinder schon ein Potential von − 10 kV hatte. Im weiteren Verlauf fand dann eine allmähliche Aufladung des Inneren statt. Erreichte die Grenze flüssiges/festes Dielektrikum eine Sonde, so er-

gab sich kein Potentialsprung. Die meisten Messungen wurden an Systemen: festes Dielektrikum/Metallelektrode ausgeführt. Komplikationen traten auf bei Messungen an der Grenzfläche: flüssiges Dielektrikum/Metall, insbesondere am Quecksilber. Verbindungen, die bei tiefen Temperaturen hochviskos werden (Äthanol, iso-Amylacetat), zeigten starke Unterkühlungen. — Bei apolaren Verbindungen können kleinste Verunreinigungen den Effekt stark beeinflussen. Analysenreine Reagentien (z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Benzol) gaben im Anlieferungszustand positive Spannungen von mehreren hundert Volt. Nach der Destillation über gebrannten Kalk sank der Effekt auf einen Bruchteil.

Diskussion

Der oben beschriebene Effekt ist offenbar mit bereits bekannten Erscheinungen verwandt. Das Auftreten eines elektrischen Potentials beim Abkühlen, seine Umkehr beim Wiedererwärmen, die Proportionalität mit der Temperaturänderung, das Verschwinden des Effektes bei längerer Lagerung bei tiefen Temperaturen erinnert an den pyroelektrischen Effekt, der wiederum mit dem piezoelektrischen Effekt verwandt ist (5). Die Größenordnung des Effektes, der Spannungsabfall in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand, die Spannungsumkehr mit der Zeit hat der Effekt gemeinsam mit den Elektreten (10). Beziehungen bestehen vielleicht zum Johnsen-Rahbeck-Effekt (9). Auch an das Auftreten von Reibungselektrizität wird man denken müssen. Diese wird meist auf Kontaktpotentiale zurückgeführt, deren Vorzeichen und Größe von den beiden Coehnschen Regeln bestimmt werden (4). Die Kontaktpotentiale betragen nur wenige Volt. Werden nun die Belegungen der Grenzfläche Metall/Dielektrikum voneinander getrennt, unter anderem als Folge ihres verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten, so können erhebliche Potentialdifferenzen entstehen. Eine Trennung in der Grenzfläche Metall/Dielektrikum könnte auch durch eine Ausscheidung gelöster Gase beim Kristallisieren der flüssigen Phase an der Oberfläche der Kristallite bewirkt werden. Nach Literaturangaben tritt in luftfreiem Wasser kein Effekt auf (3). Eigene Messungen an Wasser gaben schwankende Ergebnisse. Verschiedene Autoren fanden eine maximale Potentialänderung bei einer Salzkonzentration von 10^{-5} molar (13).

Einige Überlegungen sollen noch zu der Frage der Größe der Ladungen und zum Ort ihrer Entstehung gemacht werden. Die oben erwähnten Messungen mit Sonden in 3 mm Abstand deuteten schon darauf hin, daß der Effekt offenbar in einer Grenzschicht an der gekühlten Elektrode seinen Ursprung hat. Nimmt man an, daß die primäre Aufladung innerhalb einer Schicht von 2 mm oder weniger stattfindet, so ergibt eine überschlägige Rechnung unter vereinfachenden Annahmen, daß die Grenzflächenladung mindestens von der Größenordnung 80 e. s. E./cm² ist. Die oben erwähnte ballistische Messung ergab nur einen Wert von 30 e. s. E./cm², berechnet unter der Annahme der Aufladung einer Grenzfläche. Praktisch handelt es sich aber immer um die Aufladung einer Grenzschicht. Man kann also nur Mindestwerte messen oder errechnen.

Nimmt man als Flächenbedarf eines Phenolmoleküls in der Grenzfläche 13 (Å)² an, so kann man abschätzen, daß es für das Zustandekommen des Effektes genügt, wenn von je 10^{-4} Grenzflächenmolekülen ein Elektron abgegeben wird.

Nach Arbeiten von F. A. Vick und anderen englischen Autoren über Kontaktelektrizität wurden an Kontaktflächen maximal 500 e. s. E./cm² gefunden (11). Der Effekt wurde in diesem Fall durch ein Ion pro 10^3 Molekülen bewirkt.

Während der von uns beschriebene Effekt offenbar einen Grenzschichteffekt darstellt, fanden Costa Ribeiro und Mitarbeiter (1) bei der Untersuchung des Kristallisierens (Schmelzens) von Naphthalin einen Volumeneffekt. Die gesamte elektrische Ladung war proportional der Änderung der festen Masse. Die Stromstärke war proportional der Geschwindigkeit der Phasenänderung. Ihre Versuchsbedingungen sind mit den unserigen nicht zu vergleichen. Diese Arbeiten lernten wir erst kennen, als wir unsere Untersuchung abschlossen.

Zu erklären bleibt noch das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Verbindungen. Nach J. A. Medley (7) werden beim Reiben saure Hochpolymere negativ, basische positiv aufgeladen. Diese Angaben stimmen mit den von uns für Phenol und o-Kresol einerseits und für Pyridin und Anilin andererseits gefundenen Vorzeichen überein. Auffallend ist der große Unterschied innerhalb der isomeren Kresole. Ihre physikalischen Konstanten unterscheiden

sich wenig. Die Leitfähigkeit des o-Kresols ist eine Zehnerpotenz kleiner als diejenige der anderen Isomeren (6). Durch Messungen der Infrarotabsorption, der dielektrischen Relaxation und chromatographische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die o-Isomeren besonders zu einer intra- und intermolekularen Wasserstoffbindung neigen (2). Dasselbe gilt für Phenol und wohl auch für Aceton. Die katalytische Hydrierung von Phenol und o-Kresol erfolgt erheblich leichter als von m- und p-Kresol (8). Nach G. Wolff, G. Gross und I. B. Stranski (12) zeigten bei der Untersuchung der Tribolumineszenz o-Kresolkristalle längere Lichtblitze von geringer Zahl und kleiner Impulshöhe, p-Kresol kürzere Lichtblitze von mittlerer Häufigkeit und Impulshöhe.

Die Arbeit mußte aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Herrn Prof. Dr. I. N. Stranski danke ich herzlich dafür, daß er mir Gelegenheit gab, diese Arbeit durchzuführen. Den Herren H. Ramthun und K. Becker danke ich für fördernde Diskussionen, Fräulein I. Knublauch und Herrn W. Ziehl für Hilfe bei den Messungen.

Zusammenfassung

An der Grenzfläche Metall/Dielektrikum wurden bei tiefen Temperaturen im Temperaturgefälle Aufladungen an verschiedenen organischen Verbindungen bestimmt. Das Vorzeichen des Effektes war abhängig von der molekularen Struktur der untersuchten Substanzen und der Richtung des Temperaturgradienten. Die Größe des Effektes hing außerdem von der Geschwindigkeit der zeitlichen Änderung des Temperaturgradienten ab. — Für Phenol, o = Kresol und Benzylalkohol wurden bei der Temperatur der flüssigen Luft Spannungen von mehreren Kilovolt und Grenzflächenladungen von mehr als 80 elektrostatischen Einheiten/cm² gefunden.

Schrifttum

1) Costa Ribeiro, J., An. Acad. brasil. Sci. **22**, 325 (1950); A. Dias Tavares, An. Acad. brasil. Sci. **25**, 53, 91, 353 (1953).

2) Coggeshall, N. O. und E. I. Saier, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5414 (1951); E. Fischer, Z. Naturforschg. **9a**, 360 (1954); A. L. Le Rosen, J. K. Carlton, P. B. Moseley, Analytic. Chem. **25**, 666 (1953).

3) Dinger, E. I. und R. Gunn, Terrest. Mag. Atmos. Elect. **51**, 477 (1946).

4) Hess, E., Z. Phys. **78**, 430 (1932).

5) von Hippel, A., Z. Phys. **133**, 158 (1952).

6) Kendall, J. und J. J. Beaver, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1853 (1921).

7) Medley, J. A., Nature (London) **171**, 1077 (1953).

8) Polfray, L., Bull. Soc. chim. Franc. Mém **7**, 407 (1940).

9) Rottgardt, K., Z. techn. Phys. **2**, 315 (1921); E. Regener, Z. techn. Phys. **3**, 220 (1922).

10) Thiessen, P. A., A. Winkel und K. Herrmann, Phys. Z. **37**, 511 (1936).

11) Vick, F. A., Brit. J. appl. Phys. **2**, 1 u. ff. (1953).

12) Wolff, G., G. Gross und I. N. Stranski, Z. Elektrochem. **56**, 420 (1952).

13) Workman, E. J. und S. E. Reynolds, Physic. Rev. **74**, 709 (1948); **78**, 254 (1950); V. I. Schäfer, Physic. Rev. **77**, 721 (1950); E. W. B. Gill und G. F. Alfrey, Nature (London) **169**, 203 (1952).

Aus dem Si-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. K. Thomas)

Adsorptionseigenschaften und Oberflächenstruktur von Quarzpulvern

Von W. Stöber

Mit 31 Abbildungen, in 36 Einzeldarstellungen mit 5 Tabellen

(Eingegangen am 30. August 1955)

A. Vorbemerkung

Unter den Pneumokoniosen, welche die unter den Bergleuten so gefürchteten Staublungenerkrankungen umfassen, gibt es eine besonders schwere Krankheitsform, bei welcher sich in den Krankheitsherden unter den eingelagerten Mischstäuben stets eine gewisse Menge von Siliziumdioxyd, vornehmlich in der Form von Quarz, nachweisen läßt. Man kam daher zu dem Schluß, daß das Siliziumdioxyd die Ursache dieser typisch verlaufenden Staublungenerkrankung ist, und bezeichnete sie in der Folge als Silikose.

Die Versuche zu einer Aufklärung der kausalen Zusammenhänge zwischen der Quarzeinlagerung in der Lunge und der Silikoseentstehung sind sehr zahlreich und ebenso uneinheitlich. Die verschiedenen experimentellen Ansätze von medizinischer Seite in der Form der üblichen biologischen Testversuche und mikroskopischen Untersuchungen zeigten bald, daß die Annahme einer rein mechanischen Reizwirkung des Quarzstaubes in der Lunge sicher nicht richtig ist. Es entwickelten sich daher in der Folgezeit eine Reihe verschiedener chemischer Theorien zur Silikoseentstehung (vgl. Worth-Schiller (46)), die alle mehr oder weniger auf physikalisch-chemische Grenzflächenvorgänge an der Oberfläche des Quarzstaubes zurückführbar sind und für deren experimentelle Überprüfung daher in großem Maße physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden herangezogen werden mußten.

Während man in vielen Fällen die Löslichkeit des Quarzes genaueren Untersuchungen unterzog (King (25), Kitto und Patterson (26), Jötten und Pfefferkorn (23)), wurde in jüngster Zeit die Frage aufgeworfen, ob die chemische, mineralogische und energetische Beschaffenheit der Quarzoberfläche Möglichkeiten für den Ablauf irgendwie gearteter Grenzflächenreaktionen bietet und sich in dieser Weise vor anderen nicht silikogen wirkenden Lungenstäuben auszeichnet (Jaeger (22), Seifert (38)). Es zeigte sich nämlich, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Quarzes unge-

wöhnlich niedrig ist und daher der Normalgehalt an gelöster Kieselsäure im menschlichen Organismus bei ungestörter Funktion der Nieren ohne Schwierigkeiten aufrechterhalten werden kann (Worth und Campen (45), Scheel, Fleisher und Klemperer (35)). Aus diesem Grunde lag es nahe, an eine spezifische katalytische Wirksamkeit der Quarzoberfläche im Organismus zu denken.

Die Prüfung dieser Hypothese hat nun ein weites, im Falle des Quarzes im wesentlichen noch unbearbeitetes Arbeitsfeld auf dem Gebiete der Adsorptionserscheinungen und der Katalyse eröffnet, aus dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Anzahl von solchen Untersuchungen herausgegriffen wurde, die geeignet erschienen, eine aus den chemischen Eigenschaften der Silizium-Sauerstoff-Verbindungen und anderweitigen experimentellen Erfahrungen ableitbare Oberflächenstruktur des Quarzpulvers durch dessen adsorptives Verhalten gegenüber verschiedenen Sorbenden zu bestätigen. Im Hinblick auf die von Eucken und Wicke (14, 43, 44) erzielten Fortschritte bei der Herausarbeitung eines Zusammenhanges zwischen der Oberflächenstruktur und dem Verhalten von Metalloxyden bei der Wasserstoffaustauschkatalyse erschien ein solches Unternehmen für das Siliziumdioxyd einigermaßen erfolgversprechend.

B. Betrachtungen zur Oberflächenstruktur des Quarzpulvers

Der Quarz ist die in den natürlichen Vorkommen am häufigsten zu findende feste Modifikation des Siliziumdioxyds. Seine Struktur ist ebenso wie die der anderen kristallinen SiO_2-Formen (Tridymit, Cristobalit usw.) seit der Einführung röntgenographischer Methoden in die Kristallographie weitgehend untersucht und aufgeklärt. Er bildet eine unterhalb 870° C stabile Kristallform des Siliziumdioxyds und tritt in zwei bei 575° C sich reversibel ineinander umwandelnden Modifikationen auf, welche als α-Quarz oder Tiefquarz bzw. als β-Quarz oder Hochquarz bezeichnet werden. Die Änderung der Kristallstruktur bei dieser Umwandlung ist jedoch gering (Polysyngonie) und besteht im wesentlichen in einer Erhöhung der Kristallsymmetrie beim Überschreiten des Umwandlungspunktes durch den Übergang vom trigonalen in das hexagonale System. Unabhängig von diesen Kristallformen läßt sich am Quarz noch eine Unterscheidung nach der Art der an ihm auftretenden Doppelbrechung vornehmen, wonach man ihn als Links- bzw. Rechtsquarz bezeichnet, je nachdem er die Ebene des polarisierten Lichtes nach links oder rechts dreht. Diese beiden Formen unterscheiden sich nur durch eine Spiegelsymmetrie.

Sucht man sich nun ein Bild von den Verhältnissen an der Oberfläche des Quarzes zu machen, so hat man nicht nur in erster Näherung die Atomanordnung im Kristallinnern auf die Grenzfläche zu übertragen, sondern auch das chemische Verhalten der Silizium-Sauerstoff-Verbindungen zu berücksichtigen. Wie Weyl (41) nochmals zusammenfaßte, lassen sich an diesen folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

1. Im kondensierten Zustand ist Silizium in Verbindung mit Sauerstoff stets vierwertig.

2. Das positiv vierwertige Silizium ist stets von vier Sauerstoffionen umgeben und bildet mit diesen zusammen das charakteristische SiO_4-Tetraeder.

3. Jeweils zwei SiO_4-Tetraeder haben höchstens ein einziges gemeinsames Sauerstoffion.

Ihre Erklärung finden diese Eigenschaften durch die Stabilität der Elektronenkonfiguration des Si^{4+}-Ions (abgeschlossene Edelgasschale) und das allgemeine Bestreben von Oxyden mit kleinen Kationen hoher Wertigkeit, diese möglichst allseitig mit Sauerstoff zu umgeben. Man wird daher auch an der Oberfläche des Quarzes mit der Gültigkeit dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu rechnen haben.

In der Bruchfläche des festen Siliziumdioxyds müssen aber zunächst zwangsläufig, sowohl bei kristallinen als auch bei amorphen Modifikationen, eine Reihe von SiO_4-Tetraedern zerstört werden, dergestalt, daß in der Oberfläche Strukturelemente entstehen, denen man konsequenterweise die stöchiometrische Zusammensetzung

$$\left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{O}\right]^- \text{ und } \left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\right]^+ \qquad [\mathrm{R.\,1}]$$

zuschreiben muß. Beide Gruppen sind, wie Abb. 1 andeutet, mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf der frisch erzeugten Oberfläche einer Partikel anzutreffen, so daß diese bei den praktisch erreichbaren Korngrößen elektrisch neutral bleibt. Es läßt sich aber sofort erkennen, daß die genannten Gesetzmäßigkeiten für die festen SiO_2-Phasen durch diese Oberflächengruppen durchbrochen sind. Dementsprechend sind sie auch nicht stabil und infolge ihrer Überschußladungen weisen sie eine starke Affinität gegenüber polaren Molekeln und einwertigen Ionen auf. Findet die Oberflächenerzeugung in völlig trockener Atmosphäre statt, so soll nach einer auf Messungen von Weyl und Forland (42) beruhenden Hypothese bereits der Luftsauerstoff mit den instabilen Oberflächengruppen in Wechselwirkung treten und zur Bildung von atomarem Sauerstoff Anlaß geben. Indessen kann eine solche Umsetzung wegen des Fortbestandes der Überschußladungen sicher nur einen Zwischenzustand darstellen, der bei genügender Luftfeuchtigkeit durch den Übergang in die stabile Tetraederform

$$\left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH}\right] \qquad [\mathrm{R.\,2}]$$

in irgendeiner Weise beseitigt wird. Falls die Oberflächenerzeugung durch Vermahlen unter Wasser stattfindet, werden sich diese

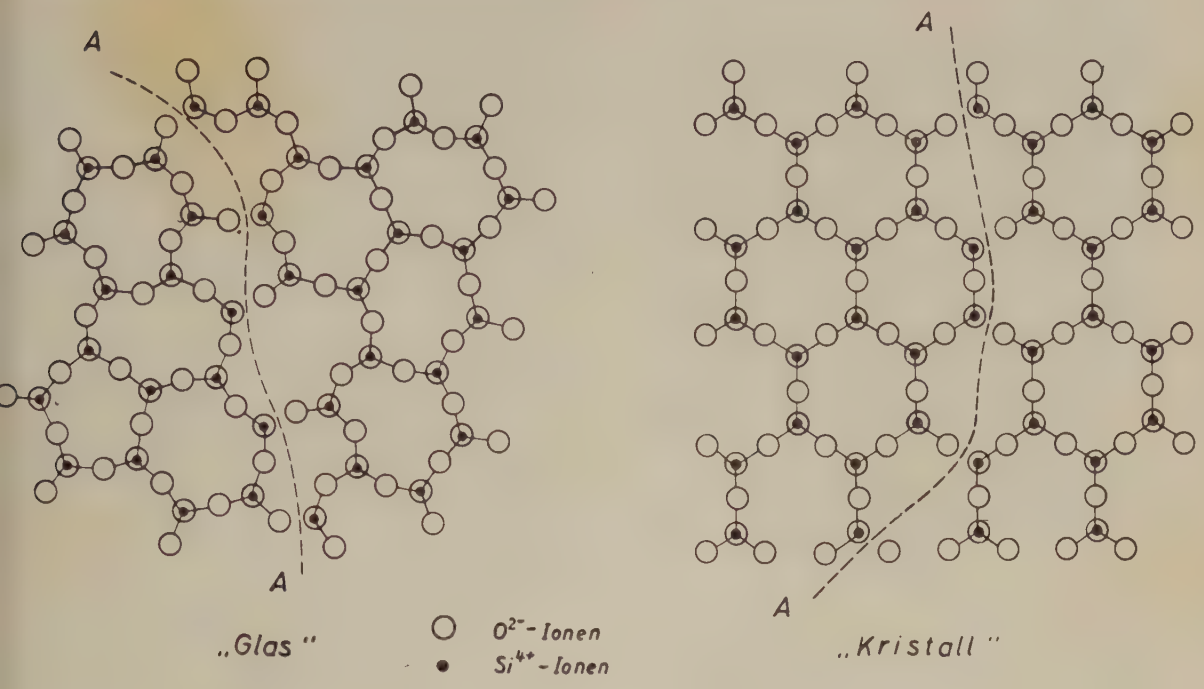


Abb. 1. Bruchlinien beim Vermahlen von SiO_2

oberflächenständigen Hydroxylgruppen ohnehin durch Anlagerung von H^+- bzw. OH^--Ionen an den Überschußladungen unmittelbar bilden können.

Es liegt nun auf der Hand, daß die Anwesenheit von Hydroxylgruppen auf der Quarzoberfläche das adsorptive Verhalten des Quarzpulvers gegenüber gewissen polaren Sorbenden erheblich beeinflussen wird, so daß es von Interesse ist, eine Abschätzung für die Hydroxylgruppenkonzentration auf der Oberfläche zu gewinnen. Diese läßt sich aber unter Heranziehung der Gitterstruktur des Quarzes leicht vornehmen. Denkt man sich nämlich die Oberfläche allein aus solchen Bruchflächen des Kristalls zusammengesetzt, bei denen pro Oberflächeneinheit möglichst viele SiO_4-Tetraeder aufgebrochen werden müssen, so erhält man bereits den maximalen Wert für die gesuchte Konzentration. Wie man sich an Hand von modifizierten schematischen Darstellungen nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Seifert, Buhl und Seifert (39) überzeugen kann, ist dies bei den kristallographischen Basisflächen (0 0 0 1) der Fall (Abb. 2), und man findet in ihnen im Durchschnitt auf einer in die Kristallfläche projizierten Ebene von 20,8 Å² zwei O^{2-}-Ionen, die zu den aufgebrochenen SiO_4-Tetraedern gehören und nach der Oberflächenerzeugung zu oberflächenständigen Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Auf diese Weise kommt man zu der Abschätzung, daß im günstigsten Falle auf der Oberfläche etwa 16 μMol/m² Hydroxylgruppen entstehen können. Indessen werden diese Spaltflächen wegen der ungünstigen energetischen Verhältnisse bei der Oberflächenerzeugung nur sehr wenig vor-

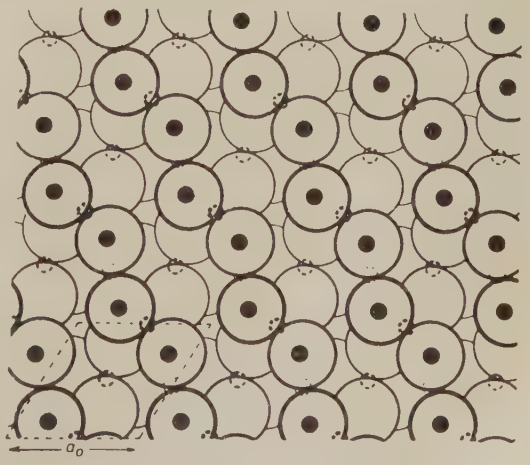


Abb. 2. Kugelpackungsdarstellung der Basisgrenzfläche (0 0 0 1) des Rechtsquarzes (nach Seifert, Buhl und Seifert); große Kreise: Sauerstoffionen, kleine Kreise: Siliziumionen, schwarze Scheiben: Wasserstoffionen, $a_o = 4{,}90$ Å

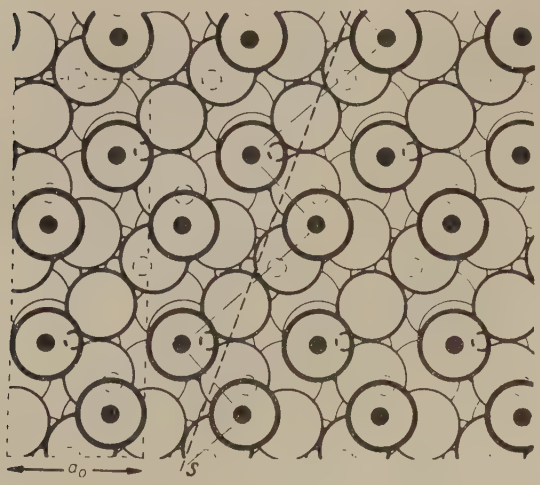


Abb. 3. Kugelpackungsdarstellung der Rhomboedergrenzfläche $(1\,0\,\bar{1}\,1)$ des Linksquarzes (nach Seifert, Buhl und Seifert). Höhe der gestrichelten Masche: 13,72 Å²

kommen. Infolge der Teilbarkeitsanisotropie des Quarzes treten nach v. Engelhardt (13) vielmehr überwiegend Bruchflächen um die Richtung der Rhomboedergrenzflächen auf, bei welchen sich nach Abbildung 3 für vier Hydroxylgruppen eine Oberflächenfüllung von 67,2 Å² ergibt. Berücksichtigt man dabei noch nach Bangham und Mosallam (3) für die molekulare Unebenheit der Kristallflächen einen Rauhigkeitsfaktor von 1,2, so liefert die Abschätzung für die Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen einen Wert von etwa 8,2 μMol/m², welcher der Wirklichkeit wohl nahekommen dürfte.

Einschränkend muß hierzu allerdings nochmals betont werden, daß diese Abschätzung nur eine erste Näherung sein kann; denn zweifellos bedürfen die verwendeten kristallographischen Daten in der Grenzschicht einer Modifikation. Wie unübersichtlich die Verhältnisse dort werden, zeigt z. B. die Diskrepanz zwischen der nach Lennard-Jones und Dent (27) theoretisch zu erwartenden 5%igen Verkleinerung der Gitterabstände polarer Kristalle senkrecht zur Oberfläche und der von Finch und Wilman (16) experimentell durch Elektronenbeugung an sehr kleinen Kristallen vom NaCl-Typus gefundenen 0,5%igen Gitteraufweitung.

Außerdem ist die Änderung der Netzebenenabstände in der Nähe der Oberfläche nicht die einzige Art der Abweichung gegenüber dem idealen Bau des Kristallinneren. Wesentlichen Einfluß nehmen neben dem thermischen Zustand auch die Methoden der Erzeugung und Behandlung der Oberfläche. So glaubt man z. B. nach Beilby (4), daß sich polierte Metalle in unmittelbarer Nähe der Oberfläche im amorphen Zustand befinden, zum mindesten aber, daß die einzelnen Metallkristallite ungewöhnlich klein und gleichzeitig stark deformiert sind (Schoon (37)). In neuerer Zeit haben Clelland und Ritchie (6) eine ähnliche Erscheinung an vermahlenem Quarz, wie er auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, beschrieben und diesen Befund in einer Arbeit von Dempster und Ritchie (10) durch eine Reihe physikalischer und chemischer Untersuchungsmethoden zu sichern gesucht. Demnach besitzen die zermahlenen Quarzkristalle an ihrer Oberfläche eine gestörte Schicht, die sich unter anderem durch eine geringere Dichte auszeichnen und aus nicht quarzförmigem, amorphem Siliziumdioxyd bestehen soll. Ihre Dicke soll zwischen 200 und 1500 Å liegen. Holt und King (18) hingegen berichten von Löslichkeitsmessungen, aus denen sie entnehmen zu können glauben, daß das Quarzpulver normalerweise lediglich eine unvollständige monomolekulare Schicht von Kieselsäure an seiner Oberfläche adsorbiert hält.

Ob das Quarzpulver wirklich eine kristalline Oberflächenstruktur hat, oder ob sich dort eine amorphe Schicht befindet, kann für die Untersuchung der Adsorption aus der Gasphase, sofern nicht besondere Fehlordnungserscheinungen merklich ins Spiel kommen, nur von untergeordneter Bedeutung sein. Da die Sauerstoffionen einen etwa 3,5mal so großen Durchmesser wie die Siliziumionen haben und außerdem im Gegensatz zu diesen relativ stark polarisierbar sind, ergibt sich in jedem Falle der Schluß, daß die Oberfläche ausschließlich von Sauerstoffionen bzw. Hydroxylgruppen gebildet werden muß. Ein Unterschied könnte sich im wesentlichen nur daraus ergeben, daß die Hydroxylgruppenkonzentration der Oberfläche im Falle einer vorhandenen Beilby-Schicht wegen der geringeren Dichte der glasigen amorphen Form (Quarz: 2,651 g/cm³; Quarzglas: 2,203 g/cm³ (7)) etwas kleiner als die am Kristall abgeschätzte wird. Man erhält etwa 7,3 μMol/m². Dadurch wird der durchschnittliche Abstand der Hydroxylgruppen voneinander nur geringfügig größer, und alle später am Kristall angestellten Überlegungen bleiben, sofern an der Adsorption einer Molekel nicht mehr als eine oder zwei Hydroxylgruppen beteiligt sind, davon unberührt.

C. Aufbau der Gasadsorptionsapparatur

Die für die Gasadsorptionsmessungen verwendete Apparatur bestand im wesentlichen aus einer evakuierbaren Anlage zur volumenometrischen Bestimmung der vom Adsorbens im Reaktionsraum *R* adsorbierten oder desorbierten Gas- bzw. Dampfmengen, wie sie bereits von Eucken und Hunsmann (15) verwendet wurde, sowie einem wahlweise einschaltbaren Kreislauf für die Durchführung von Gasanalysen.

Mit der aus Abbildung 4 ersichtlichen Anordnung wurde in folgender Weise gearbeitet:

Für die Untersuchung der Adsorption wurde der Sorbend aus einem der Vorratsballons *V* über den Hahn 7 und die Hauptleitung in die Gasbürette *G* eingefüllt. Diese stand mit dem Reaktionsgefäß *R*, das ganz aus Quarz hergestellt und mit einem Schliff an der Apparatur angebracht das Adsorbens enthielt, über eine

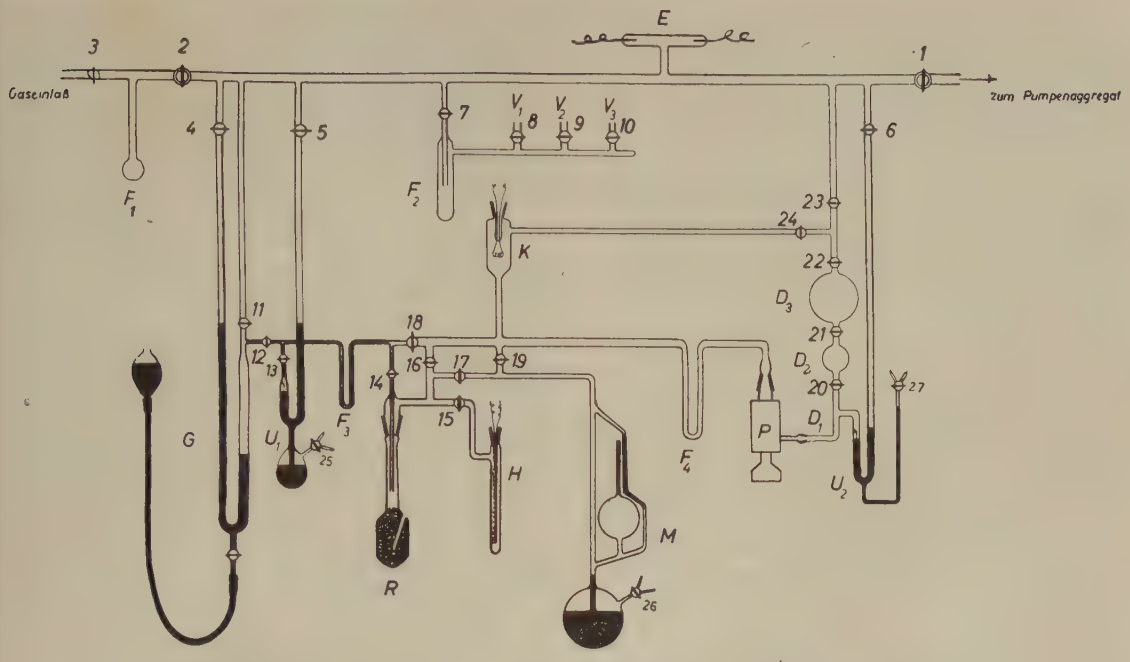


Abb. 4. Schema der benutzten Gasadsorptionsapparatur (Erklärung im Text)

Kapillarleitung in Verbindung, so daß durch Öffnen der Hähne 12 und 14 abmeßbare Mengen des Sorbenden in den Reaktionsraum gebracht werden konnten. An der Kapillarleitung befand sich ferner über den Hahn 13 der Anschluß an ein U-Rohrmanometer U_1, das die Gasdrucke $> 0{,}3$ Torr im Reaktionsgefäß zu bestimmen gestattete. Zur Messung kleinerer Drucke im Reaktionsgefäß diente das Hitzdrahtmanometer H, das zur Vermeidung thermomolekularer Druckdifferenzen mit einem Rohr von 6 mm Innendurchmesser an den Reaktionsraum angeschlossen war. Zur Eichung des Hitzdrahtmanometers, das nach einer Nullmethode unter Konstanthaltung der Summe der Leitfähigkeitswerte arbeitete und dessen Schaltplan Abbildung 5 wiedergibt, ließ sich über den Hahn 17 ein MacLeodsches Manometer anschließen.

Die Entfernung des Sorbenden aus dem Reaktionsgefäß erfolgte ebenfalls mit der Gasbürette, bei niedrigen Drucken jedoch über den Hahn 16 mit Hilfe der Quecksilberdiffusionspumpe P (Leybold Hg 3), welche die abgesaugten Mengen in die Desorptionsvolumina D_1, D_2, D_3 pumpte, die durch Auswägen mit Wasser bzw. volumenometrisch bei laufender Pumpe bestimmt worden waren. Der Druck in den Desorptionsräumen wurde durch das U-Rohrmanometer U_2 gemessen und auf diese Weise die abgepumpte Gasmenge bestimmt.

Über den Hahn 24 war es schließlich möglich, die Desorptionsräume mit der Diffusionspumpe P und der Kühlfalle F_4 in einen Gaskreislauf zu schalten, der einen elektrisch heizbaren Platinkontakt K enthielt und in den aus der Gasbürette G bei geschlossenem Hahn 14 durch Öffnen der Hähne 12 und 18 abgemessene Reaktionsgase eingefüllt werden konnten. Über den Hahn 19 konnte der Druck im Kreislauf auch bei niedrigen Werten mit dem MacLeodschen Manometer verfolgt werden.

Die Evakuierung der Gesamtapparatur erfolgte über den Hahn 1, hinter welchem sich das Hauptpumpenaggregat befand. Dieses wurde aus einer Quecksilberdiffusionspumpe (Leybold Hg 12) mit Quecksilber-Ausfrierfalle und einer rotierenden Ölpumpe (Leybold Gasballastpumpe D 2) bzw. einem evakuierten Vorvakuumballon gebildet. Das Entladungsrohr E diente zur qualitativen Druckkontrolle, während über die Hähne 2 und 3 das Auffüllen der Vorratsbehälter V_1, V_2, V_3 besorgt werden konnte.

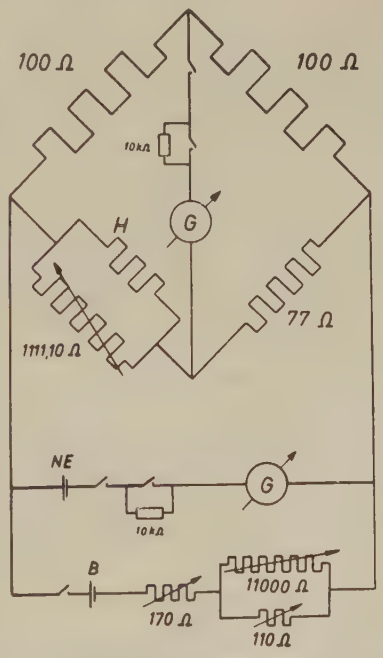


Abb. 5. Schaltplan des Hitzdrahtmanometers

B — 2 Volt-Akku
NE — Weston-Normalelement
G — Galvanometer
H — Hitzdrahtmanometer

Die Temperatur an der Gasbürette G und dem Desorptionsraum D wurde mit Quecksilberthermometern auf $\pm 0{,}1°$ C gemessen. Zur Temperaturmessung im Reaktionsgefäß diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, das in eine in das Reaktionsgefäß eingeschmolzene Kapillare eingeführt wurde. Zur Messung von Temperaturen oberhalb von 300° C diente ein fertig konfektioniertes Pt-PtRh-Thermoelement der Firma W. C. Heraeus, Hanau. Für die Einstellung konstanter Temperaturen am Reaktionsgefäß wurden Wasser- bzw. Ölbäder benutzt, deren elektrische Beheizung durch Kontaktthermometer und Schaltschütze gesteuert wurde.

D. Verwendete Substanzen

1. *Adsorbentien*

Die als Adsorbentien verwendeten Pulverpräparate wurden aus handelsüblichem Rohmaterial hergestellt. Zu diesem Zweck wurden von der Quarzsand- und Kies-Verkaufs-GmbH., Dörentrup/Lippe, ein als Kristallquarzsand OB bezeichnetes Mahlgut mittlerer Feinheit und von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, ein grobes Pulver aus reinstem Bergkristall und Quarzglastrümmer verarbeitet. Außerdem wurde zu verschiedenen Messungen Aerosil benutzt.

a) Kristallquarzsand OB

Für den Kristallquarzsand OB teilte das Lieferwerk eine chemische Durchschnittsanalyse mit folgenden Werten mit:
SiO_2: 99,816%; Glühverlust: 0,091%; Tonerde: 0,060% Kalk: 0,010%; Eisenoxyd: 0,015%; Magnesia: 0,004% Rest (Alkalien): 0,011%

Dieses Ausgangsmaterial wurde in Wasser aufgeschlämmt und durch eine anschließende Sedimentation in drei verschiedene Fraktionen aufgeteilt. Der Bodenkörper, der sich innerhalb der ersten 6 Stunden nach der Aufschlämmung abgesetzt hatte, bildete die erste, grobe Fraktion. Nach weiteren 24 Stunden wurde die Mittelfraktion abgezogen, während das Zentrifugat des verbliebenen Überstandes die Feinfraktion lieferte. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Präparaten mit verschiedener mittlerer Korngröße und spezifischer Oberfläche erzeugt, die nach der Trocknung im Trommelofen bei etwa 100° C bis zur Messung in Pulverflaschen aufbewahrt wurden.

Die Prüfung der Reinheit der einzelnen Fraktionen beschränkte sich im allgemeinen auf Abrauchversuche mit Flußsäure, bei denen ein Abrauchrückstand von maximal 0,6% festgestellt wurde. Lediglich bei einer während der zahlreichen Messungen häufig benutzten Fraktion, deren spezifische Oberfläche sich zu 4,6 m^2/g ergeben hatte, wurde eine genauere Analyse vorgenommen. Hierbei ergaben sich nach dem Glühen folgende Werte:
Quarzpulver 4,6 m^2/g; SiO_2: 99,568%; Fe_2O_3: 0,012%; Al_2O_3: 0,380%, CaO: 0,040%.

Die Verunreinigungen waren gegenüber dem Ausgangsmaterial in dieser Fraktion offensichtlich angereichert.

b) Bergkristallpulver

Das Bergkristallpulver zeichnet sich durch besonders hohe Reinheit aus und ließ sich mit Flußsäure rückstandslos abrauchen. Indessen mußte es zur Erzielung einer praktikablen Größe der spezifischen Oberfläche längere Zeit in einer stählernen Kugelmühle vermahlen werden. Dieser Prozeß dauerte mehrere Wochen, wobei von Zeit zu Zeit der gewonnene Feinanteil durch fraktionierte Sedimentation herausgenommen wurde. Bei dieser Behandlung wurden naturgemäß durch den mechanischen Abrieb der Kugelmühle starke Verunreinigungen durch das Eisen in das Feinpulver eingetragen, die nicht ohne Mühe durch nachträgliche chemische Behandlung wieder entfernt werden konnten. Zu diesem Zwecke wurde das Pulver mit 20%iger Salpetersäure so lange ausgewaschen, bis eine Probe nach dem Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure keinen sichtbaren Niederschlag mehr zeigte. Die letzten Eisenspuren, die sich nach dem Aufnehmen des nicht mehr sichtbaren Rückstandes mit Salzsäure durch o-Phenanthrolin nachweisen ließen, wurden durch eine abschließende Behandlung des Pulvers mit einem Gemisch von 10%iger Salpetersäure und 4%iger Flußsäure erfolgreich entfernt. Danach wurde das Präparat mit destilliertem Wasser salpetersäurefrei gewaschen und bei 150° C im Vakuumofen getrocknet. Eine Prüfung des fertigen Präparates auf Fluorionen nach der Wassertropfenmethode verlief negativ.

Bei einer Wiederholung dieses Verfahrens im Kilogrammansatz ergaben sich noch weitere Schwierigkeiten, die auf andere Weise schließlich aber auch überwunden werden konnten und zu einem reinen Produkt führten, das mit Sicherheit weniger als 1 γ Eisen/g SiO_2 enthielt. Das angegebene Verfahren ist kein unter allen Umständen reproduzierbares.

c) Quarzglaspulver

Die Quarzglastrümmer wurden in derselben Weise wie das Bergkristallpulver vermahlen und anschließend dem gleichen Reinigungsprozeß unterworfen. Daher entsprach auch die Reinheit des Endproduktes durchaus der des Bergkristallpräparates.

d) Aerosil

Das zu Vergleichsmessungen benutzte Aerosil wurde in seiner von der Degussa, Frankfurt a. M., erhältlichen Form ohne besondere Vorbehandlung benutzt.

2. *Sorbenden*

Als Sorbenden wurden eine Reihe von Gasen und Flüssigkeiten benutzt, die je nach ihrer Herkunft und Konstitution entsprechenden Reinigungsverfahren unterzogen wurden.

a) Argon

Das für die Messungen der spezifischen Oberfläche der Pulver benutzte Argon wurde aus einem von der Firma „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen", Hannover, in einer Stahlflasche gelieferten Vorrat in einen evakuierten Vorratsballon der Adsorptionsapparatur unter Vermeidung aller Undichtigkeiten eingefüllt. Das Gas bedurfte keiner besonderen Reinigung, da es nach Angaben des Lieferwerkes nur 0,18% N_2 und 0,01% O_2 als Verunreinigung enthielt.

b) Stickstoff

Der Stickstoff, welcher anfänglich anstelle des Argons zur Oberflächenmessung diente, wurde aus einer Stahlflasche, in welcher er von der Firma Georg Gauff, Frankfurt a. M., geliefert wurde, in einen Vorratsballon der Apparatur eingefüllt. Das Lieferwerk bezeichnete das Gas als besonders nachgereinigt und garantierte eine Höchstverunreinigung durch Sauerstoff von 0,1%.

c) Schwefelwasserstoff

Der Schwefelwasserstoff wurde im Kippschen Apparat durch Zersetzung von Calciumsulfid mit reinster verdünnter Salzsäure hergestellt. Das entstehende Gas

wurde durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser, zwei Waschflaschen mit KHS-Lösung und einen $CaCl_2$-Trockenturm geleitet und schließlich in einer Kühlfalle mit flüssigem Sauerstoff ausgefroren. Danach wurde es im Vakuum unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufes in die Ausfriertasche eines Vorratsbehälters der Apparatur destilliert. Der so behandelte Schwefelwasserstoff dürfte damit wasserfrei und von hoher Reinheit sein.

d) Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Ammoniak

Diese Gase wurden aus handelsüblichen Stahlflaschenfüllungen mit flüssigem Sauerstoff in die Ausfrierflasche F_1 ausgefroren und im Vakuum unter Verwerfung eines reichlichen Vorlaufs zu etwa zwei Dritteln in die Kühlfalle F_2 überdestilliert. Die auf diese Weise gereinigten Gase wurden bei nochmaligem Verwerfen eines Vorlaufs bis zum Atmosphärendruck in die Vorratsballons eingefüllt. Der verbliebene Rest in der Falle F_2 wurde dann abgepumpt. Der Reinheitsgrad der Gase dürfte dadurch 99% überschritten haben.

e) Wasser

Für die Messungen mit Wasserdampf wurde Aqua bidestillata benutzt, das direkt in die Falle F_2, die zu diesem Zwecke mit einem Schliff versehen worden war, eingefüllt und bei einigen Temperaturgraden über dem Gefrierpunkt gehalten wurde. Anschließend wurde über der Kühlfalle etwa 5 Minuten lang abgepumpt, so daß die Luft durch die reichliche Wasserdampfentwicklung aus der Apparatur herausgespült war und mit reinem Wasserdampf gemessen werden konnte.

f) Methylalkohol

Weitgehend wasserfreier Methylalkohol, der entwässertes Kupfersulfat nicht mehr blau färbte, wurde mit frisch gebranntem Calciumoxyd einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und anschließend unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit destilliert. Der auf diese Weise gewonnene Methylalkohol wurde dann für die Messungen in die Kühlfalle F_2 eingebracht und mit flüssigem Sauerstoff so lange eingefroren, bis die Apparatur auf einen Druck von etwa 10^{-3} Torr evakuiert war. Anschließend wurde die Falle durch ein reguliertes Wasserbad bei etwa 18° C unterhalb der Zimmertemperatur gehalten, um bei leichten Schwankungen der Zimmertemperatur eine Kondensation des Methanoldampfes an anderen Stellen der Apparatur zu vermeiden. Bei dem auf diese Weise erzeugten Methylalkoholdampf konnte mit einer großen Reinheit gerechnet werden.

g) Isopropylalkohol

Für die Untersuchung der Wasserstoffaustauschkatalyse wurde mehrfach destillierter Isopropylalkohol vor den Messungen 2 Tage lang mit Natronlauge und Zinkpulver am Rückflußkühler gekocht und dann nochmals destilliert. Darauf erfolgte die Einbringung in die Apparatur in derselben Weise wie beim Methylalkohol, so daß auch hier ein sehr reiner Dampf des Sorbenden zur Anwendung kam.

E. Messungen der spezifischen Oberflächengröße

An allen in den Untersuchungen benutzten Proben wurde die Größe ihrer spezifischen Oberfläche mit Hilfe der von Brunauer, Emmett und Teller (5) entwickelten Adsorptionsmethode (BET-Methode) ermittelt. Während zu Anfang der Untersuchungen die Adsorption von Stickstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft unter Verwendung eines Sauerstofftensiometers zur Bestimmung der Oberfläche benutzt wurde, konnten die späteren Messungen mit Argon bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes durchgeführt werden.

Die Durchführung der Messungen bestand in der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme an der betreffenden Probe, deren Kurvenverlauf mit der von Brunauer, Emmett und Teller zugrunde gelegten Gleichung

$$n_{ads} = \frac{n_\infty b p}{1 + bp}\left(\frac{1}{1 - p/p_s}\right) \qquad \text{[Gl. 1]}$$

durch geeignete Wahl der freien Konstanten in Übereinstimmung zu bringen war.

Dabei bedeuten n_{ads} die pro Gramm Adsorbens beim Gleichgewichtsdruck p adsorbierte Menge des Sorbenden, n_∞ die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Menge des Sorbenden bei monomolekularer Bedeckung, p_s der Sättigungsdruck des Sorbenden bei der Isothermentemperatur und b ein temperaturabhängiger Faktor, der im wesentlichen die differentielle Adsorptionswärme des Sorbenden (vgl. S. 32) enthält.

Zur Bestimmung der zu ermittelnden Konstanten n_∞ wurde ein graphisches Verfahren benutzt, zu welchem [Gl. 1] unter Einsetzen von $b' = b\, p_s$ in die Form

$$\frac{p}{n_{ads}(p_s - p)} = \frac{1}{n_\infty b'} + \frac{p}{n_\infty p_s} \qquad \text{[Gl. 2]}$$

gebracht wurde. Trug man nun die linke Seite dieser Gleichung graphisch gegen p auf, so erhielt man eine Gerade mit der Steigung $1/(n_\infty p_s)$, aus der man leicht n_∞ bestimmen konnte (Abb. 6).

Bei einem Platzbedarf für die Molekel des Sorbenden von der Größe f, der sich aus dem Volumen seiner flüssigen Phase zu

$$f = \left(\frac{M}{N_L \varrho}\right)^{2/3} \qquad \text{[Gl. 3]}$$

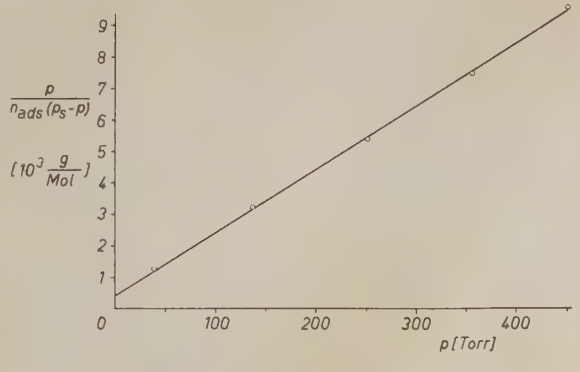


Abb. 6. Auswertung der BET-Messung

berechnet (M = Molmasse, N_L = Molekelzahl pro Mol, ϱ = Dichte am Schmelzpunkt), ergibt sich die spezifische Oberfläche zu

$$F = n_\infty N_L f. \qquad \text{[Gl. 4]}$$

Für f wurden im Rahmen dieser Messungen allerdings die von Livingston (28) an Hand umfangreichen experimentellen Materials ermittelten Werte $f_{N_2} = 15{,}4$ Å² und $f_{Ar} = 15{,}5$ Å² benutzt. Die Übereinstimmung zwischen den Stickstoff- und Argonmessungen war, soweit mit beiden Sorbenden gearbeitet wurde, befriedigend. Lediglich an den Proben der Mittelfraktion des Quarzpulvers zeigte sich insofern ein nicht weiter verfolgter Unterschied, als die in sich übereinstimmenden Werte der mit Stickstoff bestimmten Oberflächengröße etwa 15% über den ebenfalls übereinstimmenden, aber mit Argon ermittelten Werten lagen.

Wahrscheinlich enthalten die Stickstoffmessungen dieser Fraktion einen systematischen Fehler, aber man erkennt daran, welche Grenzen der Absolutgenauigkeit dieses Verfahrens bei der Anwendung auf Adsorbentien verhältnismäßig kleiner Oberfläche gesetzt sind.

Wichtiger jedoch war die Frage, ob und in welchem Maße Sinterungserscheinungen die Messungen beeinflußten. Daher wurde die spezifische Oberfläche auch nach verschiedenen Ausheiztemperaturen gemessen, welche in einigen Fällen über 1000° C betrugen.

Eine Zusammenstellung einiger der angestellten Oberflächenmessungen gibt Tab. 1 wieder. Sie zeigt, daß die spezifischen Oberflächen der Adsorbentien in den untersuchten Fällen bis zu Ausheiztemperaturen von etwa 800° C im Rahmen der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig und konstant waren. Die maximalen Abweichungen vom Mittelwert betrugen dabei im allgemeinen rund 4% für die Messungen mit Stickstoff und weniger als 2% für die Argonmessungen. Dagegen machten sich bei der genauer untersuchten Mittelfraktion des Quarzpulvers bei lang andauernden Ausheizversuchen oberhalb von 800° C allmählich Sinterungserscheinungen bemerkbar, die durch sicher meßbare, außerhalb der Fehlergrenzen liegende Oberflächenverkleinerungen bis zu 12% nachgewiesen werden konnten.

Um festzustellen, inwieweit kristallographische Änderungen im Hinblick auf die Quarz-Tridymit-Umwandlung für die Oberflächenschrumpfung verantwortlich gemacht werden konnten, wurden vor und nach dem Glühen verschiedener Proben Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht, die jedoch keinerlei Unterschiede erkennen ließen.

Tabelle 1

Spezifische Oberfläche verschiedener SiO_2-Präparate

Adsorbens	Ausheizzeit t	Ausheiztemperatur T (° C)	Oberfläche N_2 m²/g	Oberfläche Ar m²/g
Quarzpulver der Grobfraktion	8 h	975	0,68	
Quarzpulver der Mittelfraktion	4 h	630	5,22	
	4 h	25	5,42	
	6 h	660	5,24	
	6 h	950	5,42	
		$\bar{F}$ =	5,3	
	4 h	25		4,54
	4 h	25		4,69
	11 h	810		4,61
	3 h	800		4,58
		$\bar{F}$ =		4,6
	19 h	800		4,35
	17 h	1000		4,24
	30 h	1015		4,07
Quarzpulver der Feinfraktion	3 h	25	9,32	9,42
	4 h	800	9,41	9,41
	7 h	800		9,61
		$\bar{F}$ =	9,4	9,5
Bergkristallpulver	5 h	1000		6,28
	6 h	25		6,42
	7 h	800		6,34
	4 h	25		6,22
	13 h	150		6,31
		$\bar{F}$ =		6,3
Aerosil (Degussa)	7 h	25		133
	9 h	790		138
		$\bar{F}$ =		136

Berechnet man nun aus den gemessenen Werten der spezifischen Oberflächen den mittleren Korndurchmesser der Adsorbentien unter der stark vereinfachten Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Pulverpartikeln, so kommt man zu Korngrößen zwischen 3,3 μ ⌀ bei grobem Quarz und etwa 0,2 μ ⌀ bei der feinen Quarzpulverfraktion.

Indessen ist diese grobe Näherung von der Wirklichkeit weit entfernt. Aus den elektronenoptischen Aufnahmen der Mittelfraktion des Quarzpulvers, die mit 4,6 m²/g einen mittleren Korndurchmesser von 0,49 μ haben sollte, ergibt sich vielmehr, daß die Partikeln in der Hauptsache unregelmäßige und scharfkantige Gebilde von erheblich größeren Abmessungen sind, an

Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Quarzpulver (4,6 m^2/g). (Aufnahme: Dr. Walkenhorst, Bochum)

Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Quarzpulver (4,6 m^2/g). (Aufnahme: Dr. Walkenhorst, Bochum)

deren Oberfläche man erst bei genügender Vergrößerung eine große Anzahl von ähnlich geformten, aber viel kleineren Partikeln haften sieht (Abb. 7 und 8).

F. Nachweis und Bestimmung der Hydroxylgruppen der Quarzoberfläche

1. *Rhodaminadsorption aus wäßriger Lösung*

Für den qualitativen Nachweis von oberflächenständigen Hydroxylgruppen an Siliziumdioxydpräparaten wurde von Kautsky und Michel (24) die Adsorption fluoreszenzfähiger Farbstoffe, wie beispielsweise Rhodamin, benutzt. Sie schlossen aus dem Fortbestehen der Fluoreszenzfähigkeit des adsorbierten Rhodamins auf eine ionogene Bindung des Farbstoffes, indem die Protonen der Hydroxylgruppen der Quarzoberfläche gegen Rhodaminionen ausgetauscht werden. An käuflichen Präparaten von Siliziumdioxyd verliefen ihre Untersuchungen zwar lediglich beim pulverisierten Achat positiv, jedoch sollte sich der Effekt nach der hier entwickelten Vorstellung bei genügend feinem Quarzpulver ebenfalls zu erkennen geben.

Die Untersuchungen wurden in der Weise vorgenommen, daß verschiedene Siliziumdioxydpräparate mit einer 0,01-molaren wäßrigen Lösung von Rhodamin B (Original Merck, Darmstadt) etwa 20 Minuten geschüttelt und anschließend mit einem normalen Filter von der Lösung getrennt wurden. Der Filterrückstand wurde etwa 2 Stunden im Ofen bei 100° C getrocknet und danach auf ein Uhrglas gebracht und unter der UV-Lampe auf Fluoreszenz geprüft.

Tabelle 2

Adsorptionsfluoreszenz von Rhodamin B

Präparat	Adsorptions -farbe	Adsorptions -intensität	Fluoreszenz -farbe	Fluoreszenz -intensität
Aerosil(Degussa) 136 m^2/g	rotviolett	++++	orange	+++++
Quarzpulver 10,8 m^2/g	blaurosa	++	orange	++
Quarzpulver 0,7 m^2/g	blaurosa	+	orange	+
Quarzpulver 9,5 m^2/g	blaurosa	++	orange	++
Bergkristallpulver (Heraeus) 6,3 m^2/g	blaurosa	++	orange	++++

Die Ergebnisse der qualitativen Messungen gibt Tabelle 2 wieder. Daraus ergibt sich, daß die Intensität der durch die Adsorption aus der 0,01-molaren Lösung erzielten Anfärbung qualitativ mit der spezifischen Oberfläche zunimmt. Dasselbe gilt auch für die Fluoreszenz des adsorbierten Rhodamins mit Ausnahme des Bergkristallpulvers, welches eine stärkere Fluoreszenz zeigt als die Dörentruper Quarzpulverfraktionen mit höherer spezifischer Oberfläche. Ihre Erklärung findet diese Erscheinung möglicherweise dadurch, daß sich das Bergkristallpulver durch besonders hohe Reinheit auszeichnete.

Um den Einfluß der Vorbehandlungstemperatur zu untersuchen, wurden einige Proben des Bergkristallpulvers bei verschiedenen Temperaturen im Hochvakuum solange ausgeheizt, bis der Absaugdruck kleiner als 10^{-4} Torr war. Danach wurden sie in derselben Weise mit Rhodamin B behandelt wie in den vorhergehenden Versuchen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Adsorptionsfluoreszenz von Rhodamin B an Bergkristallpulver (Heraeus) von 6,3 m^2/g

Vorbehandlungstemperatur	Adsorptions-farbe	Adsorptions-intensität	Fluoreszenz-farbe	Fluoreszenz-intensität
100° C	blaurosa	++	orange	++++
800° C	rotviolett	+++	orange	einzelne Partikeln
1000° C	rotviolett	+++	orange	einzelne Partikeln

Auffällig ist hierbei sofort die erheblich stärkere Adsorption des Rhodamins an den hochausgeheizten Proben, welche die Färbung zum intensiven Rotviolett verschiebt. Hingegen geht die Fluoreszenz fast völlig zurück und ist nur an einzelnen Partikeln des Pulvers zu finden.

Nun wird zweifellos bei den angewandten hohen Vorbehandlungstemperaturen der Abbau oberflächenständiger Hydroxylgruppen sehr weit fortgeschritten und wahrscheinlich sogar vollendet sein. Es ist jedoch zu erwarten, daß sie während des Kontaktes mit der Rhodaminlösung durch das Wasser zumindest zum Teil wiederhergestellt werden. Da während des Ausheizens nun aber auch noch andere Umwandlungen in der Oberfläche vor sich gehen, die sich beispielsweise in einer vorübergehenden Änderung der Lösungsgeschwindigkeit bemerkbar machen, lag der Verdacht nahe, daß es bei den hochausgeheizten Proben zu einer Mehrfachschichtenadsorption kommt, welche in ihren oberen Schichten sicher nicht ionogen ist und daher die Fluoreszenz verdeckt oder aber zu einer Konzentrationslöschung der Fluoreszenz führt.

Aus diesem Grunde wurde die bei 1000° C vorbehandelte Probe nach der Rhodaminadsorption mehrfach in der Weise gewaschen, daß sie mit Wasser einige Zeit aufgeschüttelt und dann abzentrifugiert wurde. Durch diesen Prozeß konnte das adsorbierte Rhodamin so weit abgelöst werden, daß schließlich die Intensität der Farbe des verbliebenen Restes an der Probe etwa den Verhältnissen an der bei 100° C ausgeheizten Probe entsprach. Tatsächlich zeigte sich dann auch eine entsprechende Fluoreszenz, deren Intensität der Vergleichsprobe nur wenig nachstand.

Es läßt sich also feststellen, daß der qualitative Nachweis von oberflächenständigen Hydroxylgruppen aus der Fluoreszenz absorbierter Rhodaminionen auch bei kristallinem Quarz gelingt.

2. *Thermischer Abbau der Oberflächenvorbelegung*

Ein anderer Weg zum Nachweis der oberflächenständigen Hydroxylgruppen bot sich in der Untersuchung ihres bei genügend hohen Temperaturen sicher erfolgenden thermischen Abbaus an. Dieser dürfte im wesentlichen in der Form einer Desorption von Wasserdampf vor sich gehen und könnte daher sogar quantitativ verfolgt werden, sofern es gelingt, zwischen diesem Abbau und der Desorption anderweitig an der Oberfläche adsorbierten Wassers zu unterscheiden. Der Wasserdampfdruck der normalen Atmosphäre genügt nämlich beispielsweise bereits, um auf Glasoberflächen eine mehrmolekulare Wasserhaut zu erzeugen (McHaffie und Lenher (32)), ganz abgesehen davon, daß im vorliegenden Fall für die Herstellung der verschiedenen Quarzproben eine Reihe von Schlämm- und Sedimentationsproben notwendig wurde, wodurch die Oberfläche der Proben innigen Kontakt mit dem Wasser hatte. Es war jedoch zu erwarten, daß die auf diese Weise entstehende Wasserhaut, die hauptsächlich durch unspezifische physikalische Adsorption an der Oberfläche haften dürfte, durch scharfes Evakuieren bei Temperaturen um den Siedepunkt des Wassers weitgehend entfernt werden kann. Einen Was-

serabbau bei wesentlich höheren Temperaturen wird man daher sicher mit dem Vorhandensein von oberflächenständigen Hydroxylgruppen in Zusammenhang bringen können.

Die Versuche wurden in der Weise vorgenommen, daß die Proben in der Adsorptionsapparatur zunächst auf eine konstante Temperatur von 25° C gebracht wurden. Dann wurde die Falle F_4 mit flüssigem Sauerstoff gekühlt und der Reaktionsraum mit Hilfe der Desorptionspumpe so lange evakuiert, bis das angeschlossene Mac-Leodsche Manometer keine Ablesung mehr ermöglichte. Daraufhin wurde der Reaktionsraum abgeschlossen und die Bestimmung der in der Falle ausgefrorenen Dämpfe volumenometrisch und fraktioniert in der Weise durchgeführt, daß das Kühlbad mit flüssigem Sauerstoff zunächst gegen ein Bad aus einer Trockeneis-Methanol-Mischung ausgetauscht und die dabei freiwerdende Dampfmenge im Desorptionsvolumen D bestimmt wurde. Dann erfolgte nach Entfernung des zweiten Kühlbades die Ermittlung des restlichen Dampfes. Dieses Verfahren wiederholte sich anschließend bei einer Reihe von gesteigerten Meßtemperaturen mit dem Unterschied, daß dabei durch den Abschluß des Desorptionsvolumens während des Abpumpens auch die eventuell freiwerdenden Permanentgasmengen erfaßt werden konnten.

Die angestellten Messungen zeigten durchweg denselben qualitativen Verlauf der Wasserabbaukurven, eine quantitative Übereinstimmung konnte jedoch nur zwischen den Proben des Bergkristalls, des Quarzglases und des Aerosils erzielt werden, deren Meßpunkte mit befriedigender Genauigkeit auf einer gemeinsamen Kurve lagen, während die Dörentruper Quarzpulverpräparate nicht unbeträchtliche Unterschiede bezüglich der desorbierten Mengen aufwiesen. Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse an Bergkristall, Quarzglas und Aerosil im Vergleich zur Abbaukurve des analysierten Quarzpulvers von 4,6 m²/g spezifischer Oberfläche. Abbildung 10 gibt die Kurven für zwei andere willkürlich herausgegriffene Dörentruper Quarzpulver-

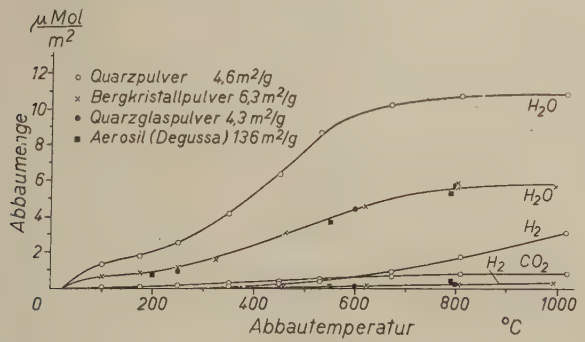


Abb. 9: Thermischer Abbau der Oberflächenvorbelegung bei verschiedenen SiO_2-Präparaten

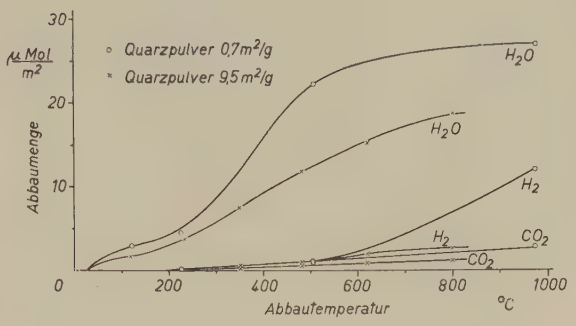


Abb. 10: Thermischer Abbau der Oberflächenvorbelegung an Dörentruper Quarzpulverpräparaten

proben wieder. Die bei 25° C abgepumpten Wassermengen sind dabei nicht berücksichtigt. Sie waren im allgemeinen etwa von der gleichen Größenordnung wie der gesamte dargestellte thermische Wasserabbau.

Typisch für den Wasserabbau war in allen Fällen der an der Abbaukurve zwischen etwa 100° C und 250° C auftretende Wendepunkt und der darauffolgende steile Anstieg bis etwa 550° C, von wo ab die Kurve allmählich wieder flacher wurde, bis etwa oberhalb von 750° C die Wasserdesorption praktisch beendet war. Neben dem mengenmäßig überwiegenden Abbau von Wasser zeigte sich stets bei höheren Temperaturen ab etwa 500° C auch noch eine zusätzliche Desorption von permanentem Gas, das sich mit Sauerstoff am Platinkontakt K im Kreislauf weitgehend verbrennen und anschließend als Wasser ausfrieren ließ, wodurch es in der Hauptsache als Wasserstoff identifiziert werden konnte. Bei den Dörentruper Quarzproben befanden sich schließlich unter dem Desorptionsgas auch noch wechselnde Mengen eines mit Kohlensäure-Methanol-Kühlbädern nicht mehr ausfrierbaren Gases, das als Kohlendioxyd angesprochen wurde.

Die Unterschiede der von der Oberflächeneinheit desorbierten Wasser- und Kohlendioxydmengen bei den Dörentruper Quarzpulvern ließen nun vermuten, daß der thermische Abbau der Vorbelegung der reinen Quarzoberfläche durch die Zersetzung der in den Verunreinigungen des Dörentruper Quarzes enthaltenen Tonmineralien und Karbonate verfälscht war. Diese Vermutung wurde durch den Befund bestätigt, daß die Abbaukurve einer Quarzpulverprobe an ihr selbst auch nach längerem erneuten Kontakt mit dem Wasser im Gegensatz zum Bergkristallpulver nicht wieder reprodu-

ziert werden konnte, vgl. S. 31, sondern dann wesentlich flacher verlief und sich der Abbaukurve des Bergkristallpulvers näherte. Diese wies quantitativ die niedrigsten Werte für den Abbau von Wasser und Wasserstoff auf und stellt offenbar die reine unverfälschte Abbaukurve der Vorbelegung der Quarzoberfläche vor. Danach wird in der ersten Abbaustufe bis etwa 200° C eine Desorption von ungefähr 0,9 μMol/m² Wasser erreicht, welche dann angenähert linear mit der Temperatur ansteigt und sich im Bereich von etwa 800° C dem Endwert von 5,9 μMol/m² nähert.

Die Wasserstoffdesorption ist gegenüber den verunreinigten Proben erheblich geringer. Sie beginnt in wesentlichem Maße oberhalb etwa 450° C bis 550° C und scheint bei etwa 1100° C bis 1200° C beendet zu sein. Dabei beträgt die Gesamtdesorption nur 0,6 μMol/m².

Das Ergebnis bezüglich des thermischen Wasserabbaues entspricht damit weitgehend den Erwartungen. Wie die differentielle Darstellung des Wasserabbaus am Bergkristall in Abbildung 11 besonders deutlich macht, ergeben sich zwei deutlich voneinander getrennte Desorptionsbereiche des Wassers, deren oberer sich von 200° C bis zu 800° C hinstreckt und zweifellos mit dem thermischen Abbau der oberflächenständigen Hydroxylgruppen zusammenhängt. Die in diesem Bereich abgebaute Gesamtmenge des Wassers beträgt 5,0 μMol/m² und würde bei einer Abbaureaktion in der Oberfläche von der Form

$$2\,\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH} \rightarrow \left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{O}\right]^- + \left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\right]^+ + \mathrm{H_2O}$$
$$= 2\,\mathrm{SiO_2} + \mathrm{H_2O} \qquad [\mathrm{R.\,3}]$$

einer Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen von 10,0 μMol/m² entsprechen. Nimmt man außerdem an, daß der abgebaute Wasserstoff aus einer Reaktion

$$2\,\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH} \rightarrow 2\,\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{O} + \mathrm{H_2} \qquad [\mathrm{R.\,4}]$$

entsteht, so ergibt sich noch ein zusätzlicher Anteil von 1,2 μMol/m² für die Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen, so daß deren Gesamtwert mit 11,2 μMol/m² angebbar wäre.

Dieser Wert liegt um etwa 40% höher als der aus den kristallographischen Verhältnissen abgeschätzte und würde damit eine Größe besitzen, welche bei vielen Sorbenden bereits einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche entspricht.

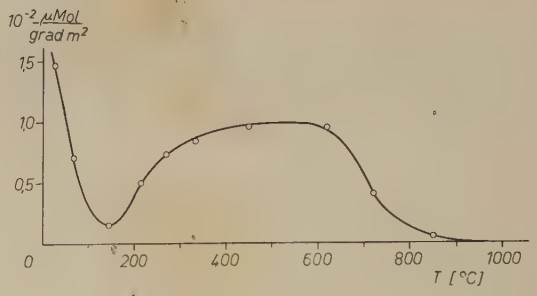


Abb. 11. Differentielle Darstellung des thermischen Wasserabbaus

Indessen wird auf Grund der weiter unten diskutierten Adsorptionsmessungen ein anderer Mechanismus für den Abbau des Wassers nahegelegt, welcher der kristallographischen Abschätzung näher kommt und eine bessere und zwanglosere Deutung des adsorptiven Einflusses der Hydroxylgruppen ermöglicht.

Dabei hat man sich vorzustellen, daß der Abbau des an der Oberfläche adsorbierten Wassers bei Temperaturen im Bereich des Siedepunktes des Wassers beim Evakuieren nicht quantitativ verläuft, sondern daß die letzten Wassermolekeln infolge ihrer doppelten Wasserstoffbrückenbindungen an den Hydroxylgruppen im Verein mit einer weiteren Adsorptionsbindung des einen Protons der Wassermolekel zu den Sauerstoffionen des Adsorbens an der Oberfläche haften bleiben. Eine solche Anordnung ist in Abbildung 12 a wiedergegeben. Sie entspricht schematisch einem Schnitt durch die Quarzoberfläche längs der in Abbildung 3 gestrichelten bzw. strichpunktierten Linie *S*. Die dargestellte Adsorptionsform der Wassermolekeln ist dabei durchaus möglich, da der Abstand der Wasserstoffbrückenbindung OH· · ·O nach Zachariasen, Harvey und anderen (47, 17, 33) 2,76 Å beträgt und die Hydroxylgruppen auf der Quarzoberfläche eine Anzahl passender Abstände zwischen 5 und 6 Å aufweisen.

Der Umstand, daß nach diesem Bilde jede Hydroxylgruppe nur an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist, läßt sich leicht aus den Differenzen zwischen den Hydroxylgruppenabständen und dem für die doppelte Wasserstoffbrückenbindung notwendigen Zwischenraum erklären, da eine kettenförmige Fortsetzung der Wasserstoffbrücken sicher nur dann möglich ist, wenn die vorgegebenen Hydroxylgruppenabstände genau passen würden, was sicher nicht exakt der Fall ist.

Läuft der thermische Abbau der restlichen Wasserbelegung und der oberflächen-

ständigen Hydroxylgruppen dann bei höheren Temperaturen bis zu 800° C nach dem Schema

$$\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH}\ldots\mathrm{H_2O}\ldots\mathrm{HO}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{Si}$$

$$\rightarrow\left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{O}\right]^- + \left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\right]^+ + 2\,\mathrm{H_2O}$$

$$= 2\,\mathrm{SiO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \qquad [\mathrm{R.\ 5}]$$

ab, so entspricht in der Abbaubilanz jede in dem betrachteten Temperaturbereich oberhalb etwa 200° C desorbierte Wassermolekel einer abgebauten Hydroxylgruppe. Für eine solche Auffassung sprechen auch die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse einer Arbeit von Shapiro und Weiß (40). Hierin wurde von den Verfassern am Silikagel das nach der Evakuierung bei 150° C noch gebundene Wasser aus der Zersetzung von anschließend adsorbiertem Diboran bestimmt. Ihre Folgerung, daß das noch vorhandene Oberflächenwasser ausschließlich in Form von Hydroxylgruppen vorliegt, die nach der Reaktionsgleichung

$$2\,\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH} + \mathrm{B_LH_6} \rightarrow 2\,\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OB}\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix} + 2\,\mathrm{H_2} \quad [\mathrm{R.\ 6}]$$

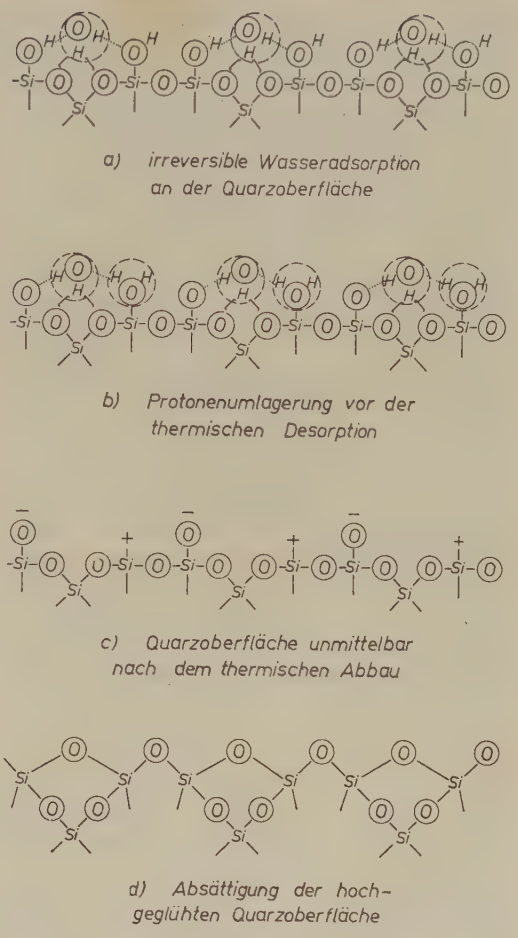
mit dem Diboran reagieren, hält jedoch einer strengen Prüfung nicht stand. Das Verhältnis des adsorbierten Diborans zum entwickelten Wasserstoff ergab sich nämlich zu Werten von 1 : 2,8 bis 1 : 3,8, welchem Ergebnis die nach der hier entwickelten Vorstellung zum Ablauf kommende Reaktion

$$\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH}\ldots\mathrm{H_2O}\ldots\mathrm{HO}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{Si} + \mathrm{B_LH_6}$$

$$\rightarrow \mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OB}\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix} + \mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OB}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{H}\end{matrix} + 3\,\mathrm{H_2} \qquad [\mathrm{R.\ 7}]$$

mit dem theoretischen Verhältnis von 1 : 3 zumindest besser gerecht wird. Die Ergebnisse bei der Zersetzung des Diborans an der Silikageloberfläche dürften daher in gewissem Umfange als eine Bestätigung der Annahme gelten, daß an SiO_2-Oberflächen oberhalb 150° C auf zwei oberflächenständige Hydroxylgruppen eine durch Adsorption festgehaltene Wassermolekel entfällt.

Für die Deutung der Adsorptionsmessungen hat man dann nur anzunehmen, daß die thermische Abbaureaktion [R. 5] an jedem Brückenkomplex jeweils in einem Zuge vor sich geht, ohne daß etwa in einer ersten Temperaturstufe die Wassermolekel und bei einer anderen Temperatur die Hydroxylgruppen abgebaut werden. Eine solche Annahme läßt sich auch tatsächlich



a) irreversible Wasseradsorption an der Quarzoberfläche

b) Protonenumlagerung vor der thermischen Desorption

c) Quarzoberfläche unmittelbar nach dem thermischen Abbau

d) Absättigung der hochgeglühten Quarzoberfläche

Abb. 12. Schema der thermischen Umwandlung der Quarzoberfläche

vom reaktionskinetischen Standpunkt aus vertreten, da bei einer genügenden thermischen Anregung der Schwingungen der Protonen entlang den Kernverbindungslinien der Wasserstoffbrücken ein Übergang des Wasserstoffes in der in Abbildung 12b dargestellten Weise energetisch begünstigt ist und eine daraufhin einsetzende Desorption beider gebildeter Wassermolekeln gleichzeitig erfolgen muß.

Bei dieser Interpretation des thermischen Wasserabbaus ergibt sich somit aus den Messungen unter Einschluß der Wasserstoffdesorption, deren Auftreten auch in diesem Falle nach der Reaktion [R. 4] gedeutet werden kann, eine ursprüngliche Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen von 6,2 μMol/m².

Dieser Wert entspricht einer Unterschreitung der kristallographischen Abschätzung um etwa 20%, jedoch kann wegen der geringen Absolutgenauigkeit der Oberflächenmessungen nach Brunauer, Emmett und

Teller die Abschätzung der Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen aus kristallographischen Betrachtungen nicht ernstlich zur Prüfung des gemessenen Abbaus herangezogen werden. Wegen der Abweichungen vom idealen Gasgesetz bei tiefen Temperaturen besteht zwar eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Oberflächenwerte etwas zu groß gemessen wurden und die kristallographische Abschätzung daher noch besser zu den Werten nach dem zweiten Desorptionsmechanismus paßt, die Bevorzugung des letzteren erfolgt jedoch in erster Linie auf Grund der zwangsloseren Deutungsmöglichkeit für die Adsorptionserscheinungen an der Quarzoberfläche.

Im übrigen wurde auch bereits von Weyl (41) aus theoretischen Erwägungen ein Abbaumechanismus vorgeschlagen, welcher in der Abbaubilanz ebenfalls für jede bei höheren Temperaturen desorbierte Wassermolekel die gleichzeitige Zersetzung einer Hydroxylgruppe liefert und damit zur Deutung der hier angestellten Adsorptionsmessungen herangezogen werden könnte. Die Weylschen Vorstellungen schließen jedoch eine Desorption gasförmiger H_3O^+-Ionen ein und erscheinen daher vom energetischen Standpunkt aus recht problematisch.

Bei der hier entwickelten Interpretation des Wasserabbaus hingegen sind solche Schwierigkeiten ungleich geringer, obwohl nicht in Abrede gestellt werden soll, daß es neben der beschriebenen doppelten Wasserstoffbrückenbindung der Annahme einer weiteren, in Abbildung 12 angedeuteten Adsorptionsbindung bedarf, um die gefundene Stabilität des letzten an der Quarzoberfläche adsorbierten Wassers zu erklären.

Nach dem thermischen Abbau des letzten Wassers und der Hydroxylgruppen zeigt nun die Oberfläche überwiegend ein Aussehen, wie es Abbildung 12c wiedergibt. Dieser Zustand ist aber, wie sich aus den weiter unten mitgeteilten Adsorptionsmessungen mit Ammoniak und Schwefeldioxyd folgern läßt, nicht stabil und geht wahrscheinlich in die Form der Abbildung 12d über. Mit einer solchen Annahme läßt sich jedenfalls erklären, warum mit dem thermischen Abbau der Hydroxylgruppen auch die bevorzugte Adsorption an den so behandelten Absorbentien verschwindet; denn bei einem Fortbestand der an den entsprechenden Stellen entstehenden Überschußladungen müßte dort auch eine bevorzugte Adsorption von polaren Molekeln bestehen bleiben. Die Messungen sprechen dem jedoch entgegen.

Der thermische Abbau der Vorbelegung der Quarzoberfläche und die Veränderung der Oberfläche bei diesem Prozeß läßt sich somit aus den entwickelten Vorstellungen in folgender Weise interpretieren:

1. Bis 200° C erfolgt der Abbau des physikalisch an der Oberfläche gebundenen Wassers, wobei sich die Desorption auf etwa 0,9 μMol/m² beläuft.

2. Oberhalb 200° C beginnt der sich bis etwa 800° C hinziehende Abbau der Hydroxylgruppen und solcher Wassermolekeln, die zwischen je zwei Hydroxylgruppen verstärkt adsorbiert sind. Infolgedessen liefert die thermische Zersetzung zweier Hydroxylgruppen zwei desorbierte Wassermolekeln, wobei auf der Oberfläche gleichzeitig eine gegenseitige Absättigung der entstehenden freien Valenzen durch eine Ausbildung der Tetraedergruppen

$$Si^{4+}\left(\frac{O^{2-}}{2}\right)_4 \qquad [R. 8]$$

eintritt, deren Stabilität allerdings durch die Deformation der Valenzrichtungen geringer als bei nicht deformierten Tetraedern anzunehmen ist. Die Gesamtdesorption in diesem Bereich beträgt 5,0 μMol/m² Wasser und entspricht einem Hydroxylgruppenabbau von ebenfalls 5,0 μMol/m² und der Desorption von 2,5 μMol/m² verstärkt adsorbierten Wassers. Die Gesamtmenge des nach dem Evakuieren bei 25° C als H_2O noch an der Oberfläche vorliegenden Wassers bestimmt sich daher zu etwa 3,4 μMol/m².

3. Ein Abbau von Hydroxylgruppen in Form einer Desorption von Wasserstoff erfolgt im wesentlichen erst bei Temperaturen oberhalb 500° C und ist bei etwa 1200° C beendet. Er liefert insgesamt 0,6 μMol/m² Wasserstoff und dürfte damit einem Hydroxylgruppenabbau von 1,2 μMol/m² entsprechen. Für die Oberfläche hat man dabei anzunehmen, daß die an der Oberfläche verbliebenen Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen sich durch Eingehen einer Peroxydbindung absättigen.

Die ursprüngliche Gesamtkonzentration der Hydroxylgruppen ergibt sich damit zu 6,2 μMol/m².

G. Gasadsorptionsmessungen

1. *Messungen mit Wasser*

Da der thermische Abbau des Wassers am Bergkristallpulver am leichtesten zu übersehen war, wurde allein dieses zu einer Reihe weiterer Messungen mit Wasser benutzt.

Infolge des niedrigen Sättigungsdruckes des Wassers und der Notwendigkeit, bei volumenometrischen Messungen stets wesentlich unter diesem zu bleiben, um Kondensationen in der Apparatur zu vermeiden, wurden wegen der bei niedrigen Drucken relativ großen Fehlerquellen an der Gasbürette die Wasserdampfisothermen nur auf ihrem Desorptionsast gemessen. Dabei wurden die unterschiedlich vorbehandelten Proben bei Zimmertemperatur mit dem Wasserdampf in Kontakt gebracht und die Desorptionsmessungen nach verschie-

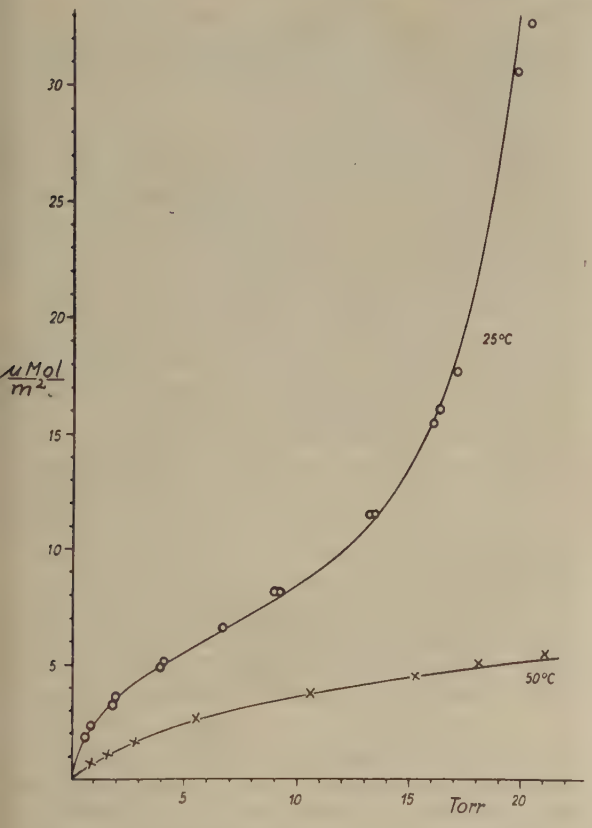


Abb. 13. Desorptionsisothermen von Wasserdampf an Bergkristallpulver

den langen Expositionszeiten durch sukzessives Abpumpen des Wasserdampfes in den Desorptionsteil der Apparatur vorgenommen.

Es zeigte sich, daß die Desorptionisothermen bei 25° C im Rahmen der in diesem Falle allerdings nicht sehr großen Meßgenauigkeit unabhängig von den zwischen 5 und 56 Stunden liegenden Expositionszeiten und nur wenig abhängig von der Vorbehandlungstemperatur waren. Die Meßpunkte ließen sich bei niedrigen Vorbehandlungstemperaturen unter Benutzung der von Brunauer, Emmett und Teller modifizierten Langmuirschen Isothermengleichung [Gl. 1] formelmäßig mit

$$n_\infty = 5{,}6\ \mu\text{Mol/m}^2,\ b = 0{,}703\ \text{Torr}^{-1},\quad p_s = 23{,}76\ \text{Torr} \qquad (9)$$

angenähert darstellen. Die obere Kurve in Abbildung 13 zeigt den formelmäßigen Verlauf der Kurve und die Lage der Meßpunkte.

Im Gegensatz zu den Desorptionsisothermen hingen jedoch die bis 800° C thermisch abbaubaren Wassermengen bei den bei 800° C vorbehandelten Proben, welche allein hierauf untersucht wurden, sehr deutlich von der Expositionszeit ab. Der thermische Wasserabbau bis 800° C betrug nämlich nach einer Adsorptionszeit von

ca. 15 Minuten: 1,06 μMol/m²
6 Stunden: 1,94 μMol/m²
24 Stunden: 4,20 μMol/m²
56 Stunden: 5,78 μMol/m²

Dieser Befund deutet darauf hin, daß das bei der Vorbehandlung thermisch abgebaute Wasser bei der anschließenden Adsorptionsmessung zum großen Teil erst nach Überwindung einer Aktivierungsschwelle wieder adsorbiert wird und dann in der schon untersuchten Weise fest an der Oberfläche gebunden ist, so daß sich die Wasseradsorption deutlich in einen zeitabhängigen, bei Zimmertemperatur irreversiblen Teil und einen reversiblen Anteil zerlegen läßt. Bei hoch ausgeheizten Proben muß daher bei kurzen Expositionszeiten während der Messung der Desorptionsisothermen noch reversibel adsorbiertes Wasser in den irreversibel adsorbierten Zustand übergehen. Da eine solche Umwandlung jedoch nach Expositionszeiten von mehr als einer Stunde bereits recht langsam vor sich geht, verliert sich der Effekt bei den benötigten Meßzeiten von etwa 2—3 Stunden offenbar in der Fehlerbreite der Messung, sofern man nicht die schwache Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur (siehe linke Spalte) auf diese Weise deuten will.

Da die Desorptionsisothermen nach der Gleichgewichtseinstellung beim höchsten Meßdruck den reversiblen Anteil reproduzierbar wiedergaben, wurde zur Ermittlung der differentiellen Adsorptionswärme dieses Anteils auch noch die Desorptionsisotherme bei 50° C aufgenommen. Ihr Verlauf läßt sich ebenfalls nach Gleichung [Gl. 1] mit

$$n_\infty = 5{,}6\ \mu\text{Mol/m}^2,\ b = 0{,}135\ \text{Torr}^{-1},\quad p_s = 92{,}51\ \text{Torr} \qquad (9)$$

annähern und wird in der unteren Kurve der Abbildung 13 zusammen mit den Meßpunkten dargestellt.

Die Ermittlung der differentiellen Adsorptionswärmen erfolgte dann aus der Temperaturabhängigkeit der Desorptionsisothermen nach einer der Clausius-Clapeyronschen Gleichung verwandten Formel

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right) = -\frac{{}^{d}W_a}{RT^2}, \qquad [\text{Gl. 5}]$$

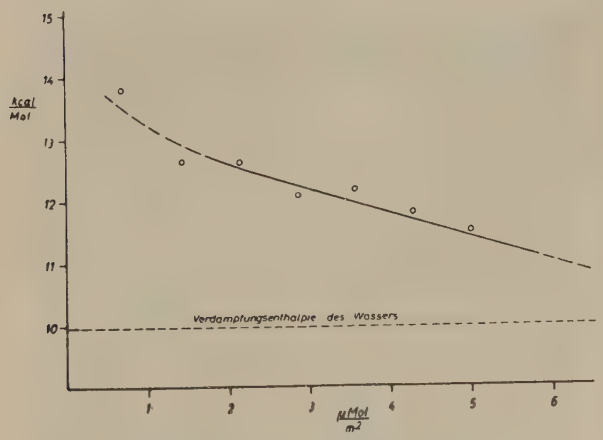


Abb. 14. Differentielle Adsorptionswärmen der reversiblen Wasseradsorption am Bergkristallpulver

oder integriert

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{{}^{d}W_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right). \qquad [\text{Gl. 5a}]$$

Die in Abhängigkeit von der Belegungsdichte des reversiblen Adsorptionsanteils errechneten Werte für die differentiellen Adsorptionswärmen sind in Abbildung 14 dargestellt. Ein Mittelwert gleicher Größenordnung läßt sich auch aus den für die Desorptionsisothermen aufgestellten Formeln ableiten. Berücksichtigt man nämlich, daß der Faktor b in der modifizierten Langmuirschen Gleichung [Gl. 1] aus

$$b = b_0 e^{+\frac{{}^{d}W_a}{RT}} \qquad [\text{Gl. 6}]$$

zusammengesetzt ist, wobei die Temperaturabhängigkeit des Faktors b_0 gegen die starke Temperaturabhängigkeit des e-Faktors in erster Näherung vernachlässigbar ist, so ergibt sich aus den b-Werten der beiden Desorptionsisothermenformeln bei Annahme einer mittleren differentiellen Adsorptionswärme ${}^{d}W_a$ diese aus der Beziehung

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{{}^{d}W_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \qquad [\text{Gl. 7}]$$

zu ${}^{d}W_a = 12{,}6$ kcal/Mol. Aus der Unsicherheit der durch eine empirische Iteration ermittelten b-Werte ergibt sich dabei eine Genauigkeit von etwa $\pm$ 2 kcal/Mol.

2. *Messungen mit Methanol*

Zur Prüfung des adsorptiven Einflusses der oberflächenständigen Hydroxylgruppen des Quarzes wurden verschiedene Adsorptionsmessungen mit Methanol angestellt, von dessen Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen an seiner Hydroxylgruppe ein spezifischer Adsorptionseffekt zu erwarten war.

Da der Sättigungsdruck des Methanols bei Zimmertemperatur über 100 Torr beträgt, ließen sich bis etwa 90 Torr die Messungen wie bei Permanentgasen vornehmen. Durch einen Blindversuch wurde dabei zuvor der Einfluß der Methanolabsorption des Hahnfettes geprüft, der sich jedoch als vernachlässigbar klein erwies. Zu den anschließenden eigentlichen Messungen wurden als Adsorbentien Bergkristall- und Quarzglaspulver benutzt.

Die Isothermenmessungen umfaßten die Aufnahme der Adsorptions- und der Desorptionszweige. Dabei ergab sich aus der auftretenden Hysterese sofort ein deutlicher Hinweis auf einen irreversiblen Adsorptionsanteil, wie er auch schon bei der Wasseradsorption gefunden wurde. Die Abb. 15 zeigt an zwei Bergkristallproben, die bei 25 °C bzw. 800 ° C evakuiert wurden, den Verlauf der 25 ° C-Isothermen in den beiden Zweigen. Bei allen Meßpunkten wurde dabei so lange gewartet, bis sich innerhalb von 20 Minuten keine Druckänderung mehr feststellen ließ. Die maximale Adsorption bei dem höchsten eingestellten Gleichgewichtsdruck von 93,7 Torr liegt bei 13 μMol/m² und wird auch annähernd an der geglühten Probe erreicht, deren Adsorptionszweig allerdings anfangs bei niedrigen Drucken deutlich um etwa 2,5 bis 2,0 μMol/m² niedriger verläuft als bei der nicht geglühten Probe. Man erkennt daran, wie während der Messung laufend aus dem zunächst reversibel adsorbierten Zustand der Sorbend in den irreversibel adsorbierten

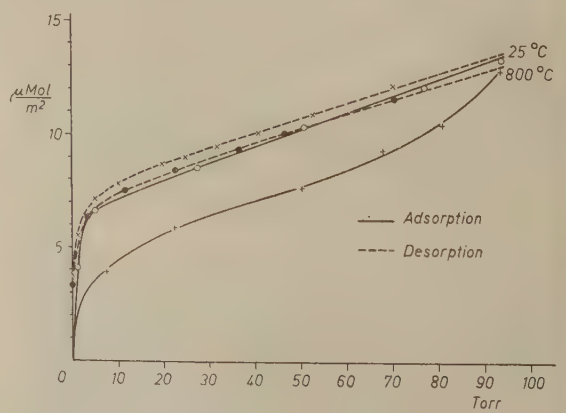


Abb. 15. 25° C-Isothermen des Methanols am Bergkristallpulver nach verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen

Zustand übergeht. Oberhalb 70 Torr tritt diese Erscheinung deutlich hervor. Offensichtlich handelt es sich dabei um das Analogon zu der von der Expositionszeit abhängigen irreversiblen Wasseradsorption (S. 31). Die Desorptionszweige hingegen verlaufen weitgehend parallel und können, auf einen gemeinsamen Nullpunkt bezogen, in guter Näherung zur Deckung gebracht werden. Entsprechend ist ihre Differenz in der Abbildung 15 zugleich die Differenz der irreversibel adsorbierten Methanolmengen an den beiden Proben. Diese beträgt 0,45 μMol/m², während der irreversible Anteil an der ungeglühten Probe zu 3,8 μMol/m² ermittelt wurde, und zwar als diejenige Sorbendmenge, die bei 25° C nicht mehr abgepumpt werden konnte (vgl. Abb. 15).

Die Untersuchungen am Quarzglaspulver führten im Rahmen der Meßgenauigkeit zu den gleichen Ergebnissen, lediglich im Bereich des Sättigungsdruckes lag die adsorbierte Menge des Sorbenden noch etwas höher. Der irreversible Anteil blieb jedoch von gleicher Größe, und die Desorptionsisothermen stimmten befriedigend überein.

Zieht man von den Desorptionsisothermen des Methanols, die nach der Gleichgewichtseinstellung bei den höchsten Meßdrucken erhalten wurden, die irreversiblen Anteile ab (von der oberen Kurve in Abb. 15 also 3,8 und von der unteren 3,35 μMol/m²), so ist der verbleibende Rest nicht mehr von der Vorbehandlungstemperatur abhängig und liefert damit wie beim Wasserdampf die Werte der reversiblen Adsorption. Um ihre differentiellen Adsorptionswärmen bestimmen zu können, wurde daher noch eine Desorptionsisotherme bei 50° C aufgenommen und deren reversibler Anteil nach der Gleichung [Gl. 5] zusammen mit demjenigen der 25° C-Desorptionsisothermen ausgewertet. Die Abbildung 16 gibt das Ergebnis wieder.

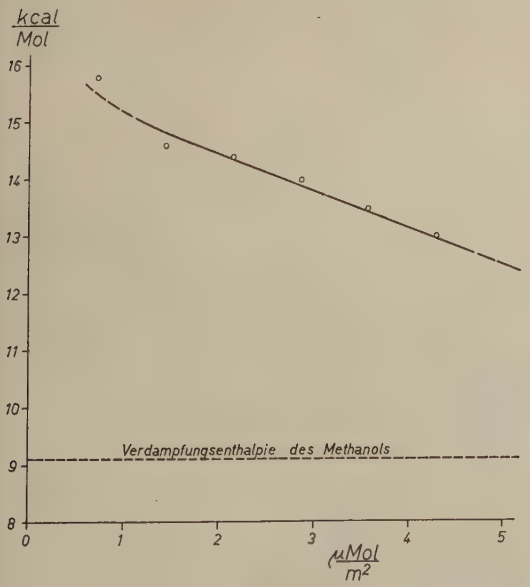


Abb. 16. Differentielle Adsorptionswärmen des reversiblen Anteils der Methanoladsorption am Bergkristallpulver

Die formelmäßige Darstellung des reversiblen Anteils der Desorptionsisothermen gelang in guter Näherung unter Verwendung eines von Hüttig (20) entwickelten Ansatzes

$$n_{ads} = \frac{n_\infty b\, p}{1 + b\, p}(1 + p/p_s), \qquad \text{[Gl. 8]}$$

der hier unter der Annahme zweier verschiedener Adsorptionszentren zu der erweiterten Gleichung

$$n_{rev} = \left(\frac{n_{1\infty} b_1 p}{1 + b_1 p} + \frac{n_{2\infty} b_2 p}{1 + b_2 p}\right)(1 + p/p_s) \qquad \text{[Gl. 9]}$$

führt. Die statistische Ableitung der Hüttigschen Formel entbehrt allerdings nicht einiger Problematik, und eine gute Darstellung der Meßergebnisse war daher nur im Bereich $p/p_s \ll 1$ zu erwarten.

Mit

$n_1 = 2{,}43$ μMol/m²; $b_1 = 1{,}8$ Torr^{-1}
$n_2 = 2{,}99$ μMol/m²; $b_2 = 0{,}08$ Torr^{-1}
$p_s = 122{,}8$ Torr (11) für die 25° C-Isotherme

und

$n_1 = 2{,}36$ μMol/m²; $b_1 = 0{,}27$ Torr^{-1}
$n_2 = 2{,}99$ μMol/m²; $b_2 = 0{,}013$ Torr^{-1}
$p_s = 409{,}4$ Torr (11) für die 50° C-Isotherme

gelingt die in Abbildung 17 dargestellte Wiedergabe der Meßpunkte unterhalb 50 Torr mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 3\,\%$. Die Berechnung der mittleren differentiellen Adsorptionswärme nach Gleichung [Gl. 7] liefert in genügender Über-

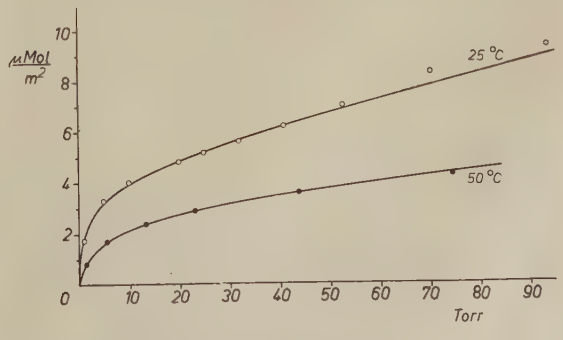


Abb. 17. Desorptionsisothermen des Methanols am Bergkristallpulver

einstimmung mit den Ergebnissen der graphischen Auswertung in Abbildung 16 die beiden Mittelwerte

$\overline{{}^{d}W_{a1}} = 14{,}5 \pm 2$ kcal/Mol und $\overline{{}^{d}W_{a2}} = 13{,}9 \pm 3$kcal/Mol.

Der irreversible Adsorptionsanteil läßt bei der Betrachtung der Adsorptionszweige der Isothermen in Abbildung 15 ein bemerkenswertes Verhalten erkennen. Während er nämlich an der ungeglühten Probe, wie man aus der geringen Hysterese erkennt, recht gut der echten Gleichgewichtslage nahekommt, unterliegt er, wie aus den Untersuchungen mit Wasserdampf im gewissen Maße zu erwarten war, nach hohen Vorbehandlungstemperaturen einer starken Hemmung, die erst bei der Annäherung an den Sättigungsdruck innerhalb normaler Meßzeiten annähernd überwunden wird.

Um daher einen Hinweis auf eine Aktivierungsschwelle dieser gehemmten Adsorption zu erhalten, wurden an geglühten Proben bei niedrigen Drucken Isobaren aufgenommen, zwischen deren einzelnen Meßpunkten der Druckverlauf isoster verfolgt wurde. Das Ergebnis entsprach jedoch nicht den Erwartungen. Zwar ließ sich entsprechend den Vorstellungen über die gehemmte Adsorption eine Belegung des geglühten Bergkristallpulvers bei — 78° C mit 4,0 μMol/m² Methanol anschließend bis auf einen Rest von nur 0,4 μMol/m² wieder abpumpen, jedoch ergab sich, wie Abbildung 18 zeigt, an einer bei 800° C geglühten Probe, die bei — 78° C mit 3,24 μMol/m² belegt wurde, eine vom Anfangsdruck von $0{,}6 \cdot 10^{-2}$ Torr mit steigender Temperatur stetige Druckzunahme bis in den Bereich von einigen 100° C. Demnach läßt sich die irreversible Adsorption nicht durch einen konkreten Wert der Aktivierungsenergie kennzeichnen. Vielmehr ist, wie in Abbildung 18 der lange „Schwanz" der Isobaren

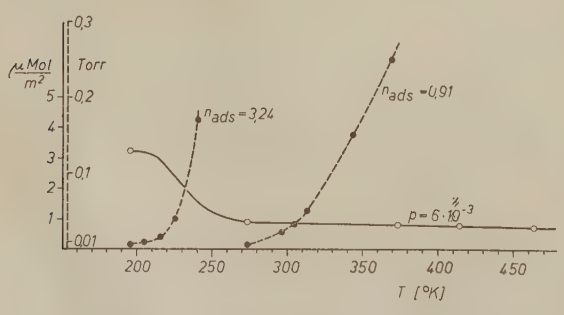


Abb. 18. Isobare und Isosteren des Methanols am Bergkristallpulver

oberhalb 250° C zeigt, ein breiter Bereich kontinuierlich wachsender Desorptionswärmen für die irreversible Adsorption verantwortlich. Deren Einfluß macht sich bei den Isosteren nicht als Knick oder gar als Wiederabfall bemerkbar. Er wirkt sich vielmehr nur auf die Neigung der Isosteren aus und entzieht sich daher einer unmittelbar augenfälligen Feststellung in diesen Kurven.

Zu einer Abschätzung des unteren Schwellenwertes der Aktivierungsenergie kommt man auf folgende Weise:

Unter Hinzuziehung der Ergebnisse der kinetischen Gastheorie ergibt sich in der Arrheniusschen Formel

$$\ln k = \ln k_o - \frac{A_E}{RT}, \qquad \text{[Gl. 10]}$$

nach welcher

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{ads} = k\,(n_\infty - n) \qquad \text{[Gl. 11]}$$

ist, mit der Fläche f (in Å²) des aktiven Zentrums, dem Stoßausbeutefaktor α und dem Gasdruck p (in Torr) der Ausdruck

$$k_o = 8{,}58 \cdot 10^3 \cdot (T/M)^{1/2} \cdot f\,\alpha\,p \qquad \text{[Gl. 12]}$$

so daß mit $f = 10$ Å², $\alpha = 0{,}1$ und $M = 32$ für die Adsorptionsgeschwindigkeit

$$\log\left(\frac{dn}{dt}\right)_{ads} = 3{,}18 + \frac{1}{2}\log T + \log p + \log(n_\infty - n) - \frac{A_E}{4{,}573\,T}$$

gilt. Setzt man hierin $n_\infty - n$ größenordnungsmäßig zu etwa 3 μMol/m² an, so ergibt sich bei 25° C

$$\log\left(\frac{dn}{dt}\right)_{ads} = 4{,}89 + \log p - \frac{A_E}{1{,}36},$$

wenn die Aktivierungsenergie A_E in kcal/Mol eingesetzt wird.

Aus den Versuchen erhält man nun bei 25° C und Drucken von etwa 10^{-2} Torr der Größenordnung nach

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{ads} = 10^{-5}\ (\mu\text{Mol/m}^2\,\text{sec}),$$

so daß man aus der letzten Gleichung A_E zu etwa 11 kcal/Mol abschätzen kann.

Ein solcher Wert würde allerdings die Adsorptionsgeschwindigkeit bereits bei 200° C auf eine experimentell sicher erkennbare Höhe von etwa 10^{-2} μMol/m² sec emporschnellen lassen, welcher Effekt jedoch tatsächlich bei der Isobarenmessung nicht gefunden wurde. Dagegen stieg bei den 25° C-Isothermen bei einer Drucksteigerung in das Gebiet nahe 10^2 Torr im aus der Formel zu erwartenden Maße die Adsorptionsgeschwindigkeit und damit die in gleichen Zeiträumen gehemmt adsorbierte Menge auf durch die Messung erfaßbare Größenordnungen an. Die Verhinderung des entsprechenden Effektes bei der Temperatursteigerung muß demnach dadurch erklärt werden, daß die Gleichgewichtsbesetzung der aktiven Zentren mit steigender Temperatur stark absinkt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist daher mit der Desorptionsgeschwindigkeit in Konkurrenz zu setzen. Für diese gilt, wie man leicht einsieht, die Gleichung für eine Reaktion erster Ordnung, so daß

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{des} = k'\,n \qquad \text{[Gl. 13]}$$

wird, wobei nach der Arrheniusschen Formel wieder

$$\ln k' = \ln k'_o - \frac{D_E}{RT} \qquad \text{[Gl. 10a]}$$

gilt. Aus der Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärmen des Methanols ergibt sich, daß man für die Adsorptionswärme an den zu untersuchenden Zentren etwa 16 kcal/Mol in Anschlag bringen muß. Hält man den für die Aktivierungsenergie A_E abgeschätzten Wert von 11 kcal/Mol für zutreffend, so erhält man wegen

$$D_E = A_E + {}^dW_a \qquad \text{[Gl. 14]}$$

die Aktivierungsenergie der Desorption zu etwa 27 kcal/Mol. Der Isobarenverlauf fordert aber, daß bei höheren Temperaturen die Adsorptionsgeschwindigkeit durch die Desorptionsgeschwindigkeit kompensiert wird. Daraus folgt speziell für 200° C

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{ads} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{des} = 10^{-2},$$

woraus sich k_o' zu $1 \cdot 10^{12}$ abschätzen läßt. Mit diesem Wert errechnet sich dann die Desorptionsgeschwindigkeit bei 25° C zu $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ μMol/m² sec und ist dort also in der Tat noch rund 1000mal kleiner als die Adsorptionsgeschwindigkeit. Das kontinuierliche Spektrum mit sinkender Belegung wachsender Desorptionswärmen sorgt dann dafür, daß die Desorptionsgeschwindigkeit bei Temperaturen oberhalb 200° C nicht mehr so stark ansteigt, so daß sich eine nur langsam abfallende Isobare ergibt. Ihr Verlauf läßt sich also durchaus mit der Temperaturabhängigkeit der beiden Sorptionsgeschwindigkeiten erklären.

Für die Richtigkeit der Größenordnungen der abgeschätzten Werte spricht auch noch folgender Zusammenhang:

Im Adsorptionsgleichgewicht gilt

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{ads} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{des},$$

so daß sich hierbei mit den abgeschätzten Werten die Beziehung

$$\frac{n}{n_\infty - n} = p \cdot 15 \cdot 10^{-10} \cdot T^{1/2} \cdot e^{+\frac{{}^dW_a}{RT}}$$

ergibt, die durch Umformung sofort in die Langmuirsche Adsorptionsformel

$$n = \frac{n_\infty b\, p}{1 + b\, p} \qquad \text{[Gl. 15]}$$

mit $b = b_o\, e^{+\frac{{}^dW_a}{RT}}$ und $b_o = 15 \cdot 10^{-10} \cdot T^{1/2}$ übergeht. Im Bereich der Zimmertemperatur erhält man auf diese Weise $b_o = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ Torr^{-1}, welcher Wert nach Damköhler und Edse (8) und Schwab und Drikos (36) durchaus von plausibler Größenordnung ist. Er bedeutet, daß bei Abwesenheit der Hemmungen die aktiven Zentren bei Zimmertemperatur bereits bei 0,1 Torr praktisch vollständig besetzt sind, während bei 200° C die Besetzung bei demselben Druck auf weniger als 10% zurückgeht. Eine solche Vorstellung scheint mit den Meßergebnissen in befriedigender Weise vereinbar zu sein.

Von Interesse war schließlich noch der thermische Abbau des irreversibel adsorbierten Methanols. Hierbei ergab sich nämlich, daß das Methanol zu einem großen Teil nur nach einer voraufgehenden thermischen Zersetzung von der Oberfläche des Adsorbens zu entfernen war. Um diese Zersetzung näher zu untersuchen, wurden die Messungen in derselben Weise wie beim thermischen Abbau der Oberflächenvorbelegung vorgenommen. Dabei wurden nur solche Proben verwendet, die vor der Methanoladsorption bei 800° C evakuiert worden waren, damit der Abbau der Zersetzungsprodukte des Methanols sicher vom Wasserabbau getrennt werden konnte. Die unter diesen Bedingungen ermittelten Abbaukurven gibt die Abbildung 19 wieder.

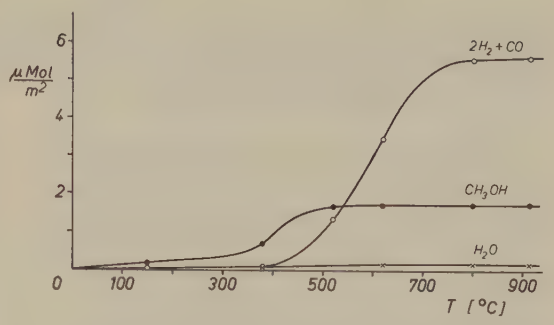


Abb. 19. Thermischer Abbau des irreversibel adsorbierten Methanols an geglühtem Bergkristallpulver

Danach läßt sich der Abbau des Methanols offenbar in drei verschiedene Abschnitte einteilen:

Im unteren Bereich bis etwa 400° C erfolgt der thermische Abbau hauptsächlich in der Form des unzerstörten Methanols und beträgt dabei maximal etwa 0,7 μMol/m². Im Gebiet oberhalb 550° C dagegen geht der Abbau nahezu ausschließlich unter vollständiger thermischer Zersetzung nach $CH_3OH \rightarrow 2\ H_2 + CO$ vor sich. Zumindest ließ sich das bei 90° K an der Kühlfalle fraktionierte Gas am Platinkontakt im Kreislauf durch Zusatz eines halb so großen Volumens Sauerstoff im Rahmen der Fehlergrenzen quantitativ verbrennen und in der Kühlfalle ausfrieren. Für das mittlere Intervall zwischen 400° C und 550° C treten nun offenbar die Abbauformen des oberen und des unteren Temperaturbereichs gleichzeitig nebeneinander auf.

Es sind jedoch auch Anzeichen dafür vorhanden, daß die mittlere Fraktion der thermisch desorbierten Gase, die bei — 78° C aus der Falle abgepumpt und als Methanol angesprochen wurde, im mittleren Temperaturintervall nicht einheitlich ist, sondern noch einen zweiten Dampf enthält, der leichter und daher bei einem offenbar höheren Dampfdruck als das Methanol abgepumpt werden konnte. Die Verbrennung im Kreislauf verlief allerdings bei Zugabe einer zum Methanol stöchiometrischen Sauerstoffmenge angenähert quantitativ zu ausgefrorenem Wasser und einem der zu ver-

brennenden Gasmenge äquimolekularen Restdampf von bei 90° K ausfrierbarem Kohlendioxyd. Wenn der abgepumpte Dampf also überhaupt eine andere Komponente neben dem Methanol enthielt, so könnte es sich allenfalls nur um Formaldehyd handeln.

Berechnet man aus dem Gesamtabbau der verschiedenen Dämpfe die zugrunde liegende irreversible Adsorptionsmenge des Methanols, so ergibt sich aus 1,69 μMol/m² CH_3OH und 5,63 μMol/m² H_2-CO-Gemisch ein Wert von 3,57 μMol/m², der mit den Isothermenmessungen im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmt.

Zu bemerken ist schließlich noch, daß im ganzen Meßbereich, hauptsächlich aber bis zu etwa 600° C, ein insgesamt geringer Abbau von Wasser auftrat, welcher darauf hindeutet, daß in geringem Maße auch andere Umsetzungen des Methanols vor sich gegangen sein können.

3. *Messungen mit Ammoniak*

Die Messungen mit Ammoniak dienten ebenfalls der Untersuchung der spezifischen Adsorption durch die oberflächenständigen Hydroxylgruppen des Quarzes. Da es hierbei möglich war, Messungen in dem bequemen Druckbereich bis zu einigen 100 Torr vorzunehmen, wurden die Untersuchungen mit Ammoniak auf fast alle hergestellten Quarzpräparate ausgedehnt.

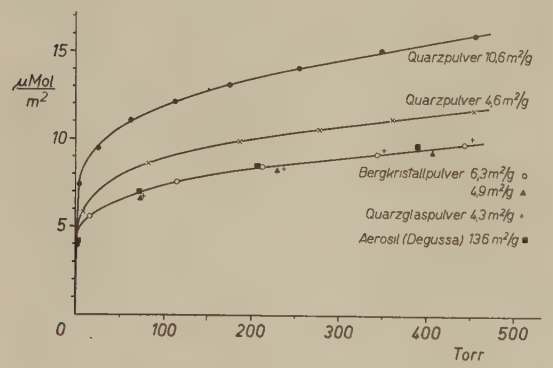


Abb. 20. 25° C-Isothermen des Ammoniaks an ungeglühten SiO_2-Präparaten

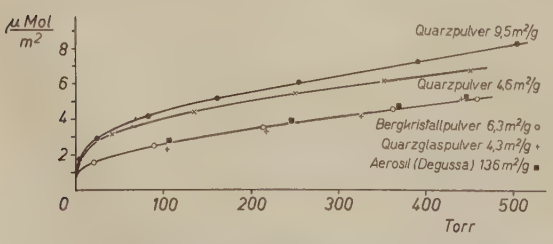


Abb. 21. 25° C-Isothermen des Ammoniaks an geglühten SiO_2-Präparaten

Zunächst wurden bei 25° C Adsorptionsisothermen an den verschiedenen Präparaten gemessen, um die auf die Oberflächeneinheit bezogenen Adsorptionsmengen miteinander vergleichen zu können. Die Ergebnisse sind auf den Abbildungen 20 und 21 für Proben jeweils gleicher Vorbehandlung dargestellt.

Man erkennt daran sogleich, daß eine quantitative Übereinstimmung nur zwischen jenen Präparaten vorliegt, bei denen schon der thermische Wasserabbau einen gemeinsamen Kurvenverlauf zeigte. Die Dörentruper Quarzpräparate hingegen liefern von diesen Kurven Abweichungen bis zu 20%. Hierbei führt offensichtlich wie beim thermischen Wasserabbau der verschiedene Gehalt an Tonmineralien usw. zu den Abweichungen der Adsorptionsisothermen untereinander. Nach Magnus und Kratz (31) bewirken geringe Verunreinigungen mitunter nicht unbeträchtliche Erhöhungen der Adsorption, und tatsächlich verlaufen die Ammoniakisothermen der untersuchten Proben um so höher, je stärker — gemessen am thermischen Wasserabbau — ihre Verunreinigungen sind.

Neben dem graduellen Unterschied im Adsorptionsvermögen bei gleicher Vorbehandlung fällt aber auch die starke Abhängigkeit der Adsorption von der Vorbehandlungstemperatur auf. Die bei 800° C evakuierten Proben weisen nämlich gegenüber den bei 25° C evakuierten Proben einen Adsorptionsverlust von etwa 45% auf. Um dieses Verhalten zu studieren, wurden an der Quarzpulverfraktion mit der spezifischen Oberfläche von 4,6 m²/g bei 25° C eine Reihe von Ammoniakisothermen nach verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen, bei denen scharf evakuiert wurde, systematisch gemessen. Die Ergebnisse sind in Form der Adsorptionszweige der Isothermen in der Abbildung 22 dargestellt.

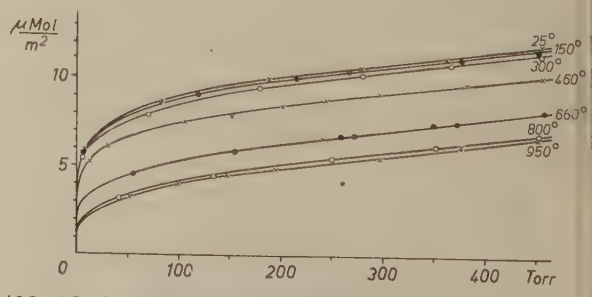


Abb. 22. Ammoniak-Adsorptionsisothermen nach verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen

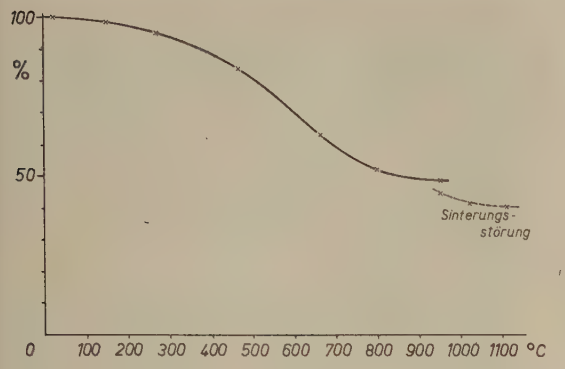


Abb. 23. Prozentuales Adsorptionsvermögen des Quarzpulvers gegenüber Ammoniak nach verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen

Danach hängt der steile Anstieg der Isothermen bis in den Druckbereich von etwa 50 Torr von der Vorbehandlungstemperatur ab, während die Isothermen bei höheren Drucken nahezu parallel verlaufen. Greift man bei einem Gleichgewichtsdruck von etwa 300 Torr die bis dahin adsorbierten Ammoniakmengen heraus, so läßt sich, bezogen auf die Adsorption der bei 25° C vorevakuierten Proben, ein prozentuales Adsorptionsvermögen in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur angeben. Die Abbildung 23 zeigt das entsprechende Diagramm.

Diese Darstellung läßt einen augenscheinlichen Zusammenhang zwischen der durch die Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur erzielten Erniedrigung des bei Drucken bis zu 50 Torr adsorbierbaren Ammoniaks mit dem thermischen Wasserabbau an den Proben deutlich werden. Bis etwa 300° C, bevor der Hauptanstieg der thermischen Wasserabbaukurve einsetzt, ändert sich auch die Adsorptionsfähigkeit gegenüber dem Ammoniak nur unwesentlich, während sie darüber hinaus ungefähr im Maße der fortschreitenden Wasserdesorption stetig abnimmt, bis sie oberhalb 800° C entsprechend dem beendeten Abbau des Wassers konstant wird. Erst bei längerem Ausheizen bei noch höheren Temperaturen sinkt die adsorbierbare Ammoniakmenge noch weiter ab. Dies ist indessen durch Sinterungseffekte, die zu einer Verkleinerung der spezifischen Oberfläche führen, nur vorgetäuscht.

Der aus diesen Beziehungen vermutete Zusammenhang zwischen dem thermischen Wasserabbau und der Ammoniakadsorption fand schließlich dadurch seine Bestätigung, daß die Adsorptionsfähigkeit gegen-

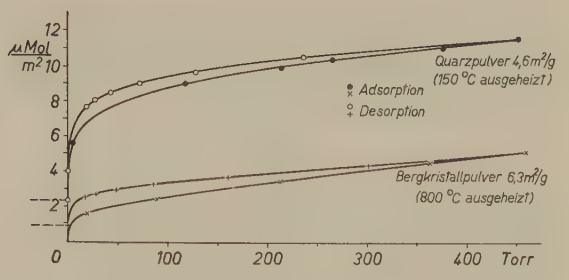


Abb. 24. Die Hysterese der 25° C-Isothermen des Ammoniaks

über Ammoniak bei geglühten Proben durch eine Vorbelegung mit Wasserdampf wieder erhöht werden konnte.

Die bisherige Wiedergabe der gemessenen Ammoniakisothermen beschränkte sich auf die Darstellung ihrer Adsorptionszweige, jedoch wurde bei allen Messungen auch der Desorptionszweig aufgenommen, und es zeigte sich jedesmal zwischen den Isothermenzweigen ein hystereseähnlicher Verlauf (Abb. 24), der damit auch für die Ammoniakadsorption einen irreversiblen und gehemmt adsorbierten Anteil lieferte.

Dieser lag in allen Fällen unterhalb von 2,5 µMol/ m² und zeigte keine sicher feststellbare Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur. Wie Tabelle 4 zeigt, lagen die Werte für den Bergkristall auch hier wieder am niedrigsten.

Tabelle 4

Irreversible Ammoniakadsorption an verschiedenen Proben

Adsorbens	T_{vor} (° C)	n_{irr} (µMol/m²)
Bergkristallpulver	800	0,91
	25	0,75
	1000	0,85
Quarzpulver (4,6 m²/g)	25	1,87
	150	2,37
	300	1,90
	460	1,30
	660	1,38
	800	1,38
	950	1,35
Quarzpulver (9,5 m²/g)	550	1,96

Wie bei der Methanoladsorption ergab eine nähere Untersuchung der irreversiblen Adsorption des Ammoniaks ebenfalls keinen Hinweis auf eine konkret angebbare Aktivierungsenergie dieser Adsorption. Die zu diesem Zwecke zwischen — 78° C und + 200° C aufgenommenen Isobaren bis hinunter zu einem Meßdruck von $3 \cdot 10^{-2}$ Torr zeigten stets einen monoton fallenden Verlauf. Auch eine bei 0,8 Torr und höheren Temperaturen vorgenommene Isobare verlief bis zu der bei etwa 800° C beginnenden thermischen Zersetzung des Ammoniaks in derselben Weise. Dagegen beobachtete man

bei einer Adsorption bei Drucken um 100 Torr und normalen Temperaturen über Stunden hinweg noch einen langsamen Druckabfall von etwa 1 bis 3 Torr. Auch hier liegt also wieder, wie beim Methanol, ein breites Spektrum steigender Desorptionswärmen vor.

Die Adsorptionszweige der Isothermen stellen daher, wie bei den Methanolmessungen, auch keine echten Gleichgewichtsfunktionen dar. Wenn man jedoch bei den höchsten zur Messung kommenden Drukken genügend lange wartete, indem man z. B. die Einstellung zwei Tage stehen ließ, so verliefen nach der anschließend gemessenen Desorption alle weiteren isothermen Adsorptionen und Desorptionen in guter Näherung entlang dem zuerst gefundenen Desorptionszweig. Dieser erwies sich damit als eine echte reversible Gleichgewichtsisotherme und ließ sich auch in allen untersuchten Fällen angenähert als eine Überlagerung zweier Langmuirisothermen in der Form

$$n_{rev} = \frac{n_{1\infty} b_1 p}{1 + b_1 p} + \frac{n_{2\infty} b_2 p}{1 + b_2 p} \qquad [Gl.16]$$

darstellen. Die Abbildungen 25 und 26 zeigen am Bergkristallpulver und am Quarzpulver von 9,5 m²/g spezifischer Oberfläche die mit Hilfe dieser Formel erzielte Genauigkeit der Wiedergabe der Meßpunkte. Die zugehörigen Konstanten finden sich in der Tabelle 5.

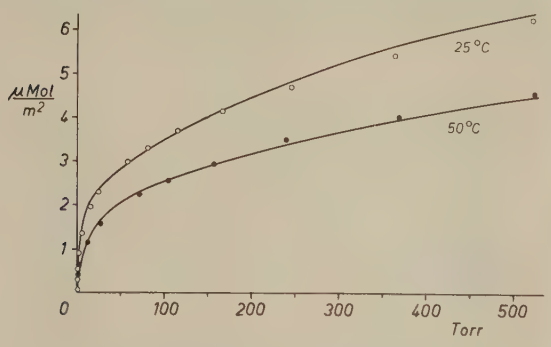


Abb. 25. Desorptionsisothermen der reversiblen Ammoniaksorption am Bergkristallpulver

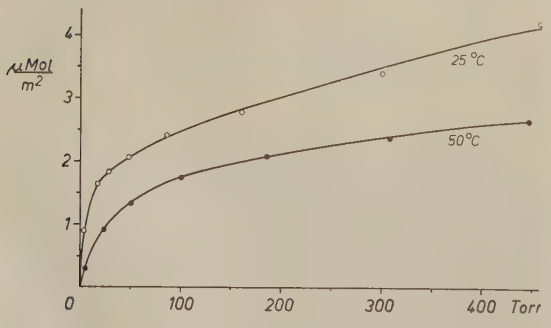


Abb. 26. Desorptionsisothermen der reversiblen Ammoniakadsorption an Quarzpulver

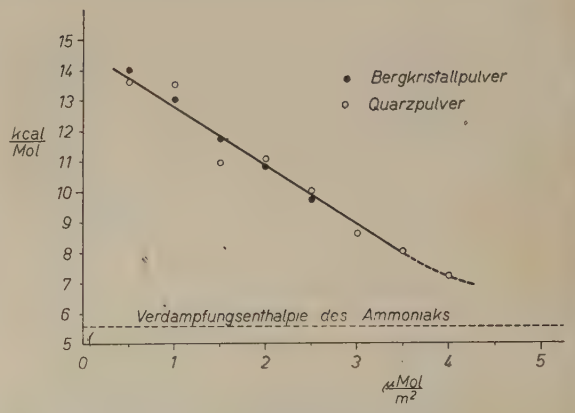


Abb. 27. Differentielle Adsorptionswärmen der reversiblen Ammoniakadsorption

Tabelle 5

Konstanten der Ammoniakisothermen nach Gleichung [Gl. 16]

Substanz	T_{vor} (° C)	$n_{1\infty}$ µMol/m²	b_1 Torr^{-1}	$n_{2\infty}$ µMol/m²	b_2 Torr^{-1}
25° C-Isothermen:					
Bergkristall-	25	7,80	$0{,}85 \cdot 10^{-3}$	6,64	0,198
pulver	800	7,80	$0{,}85 \cdot 10^{-3}$	1,94	0,198
Quarz (9,5 m²/g)	800	9,00	$1{,}70 \cdot 10^{-3}$	2,23	0,40
50° C-Isothermen:					
Bergkristall-					
pulver	800	7,80	$0{,}28 \cdot 10^{-3}$	1,94	0,034
Quarz(9,5 m²/g)	800	9,00	$0{,}66 \cdot 10^{-3}$	2,23	0,08

Aus der Temperaturabhängigkeit der Desorptionsisothermen wurden nach Gleichung [Gl. 5] wieder wie bei den früheren Sorbenden die differentiellen Adsorptionswärmen der reversiblen Adsorption berechnet, deren Werte für das Bergkristallpulver und das Quarzpulver von 9,5 m²/g spezifischer Oberfläche in der Abbildung 27 dargestellt sind.

Die nach Gleichung [Gl. 7] aus den b_i-Werten berechneten Mittelwerte dieser Adsorption betragen
für den Bergkristall:

$$\overline{{}^{d}W_{a1}} = 8{,}6 \pm 2 \text{ kcal/Mol}; \quad \overline{{}^{d}W_{a2}} = 13{,}4 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$$

für den Quarz:

$$\overline{{}^{d}W_{a1}} = 7{,}8 \pm 3 \text{ kcal/Mol}; \quad \overline{{}^{d}W_{a2}} = 12{,}1 \pm 1 \text{ kcal/Mol}.$$

Der thermische Abbau des irreversibel adsorbierten Ammoniaks wurde nur an bei 900° C geglühten Proben näher untersucht. Hier verlief er am Bergkristallpulver, bei dem die irreversible Adsorption ohnehin viel geringer war, anders als an den Dörentruper Quarzen. Der

in der schon beschriebenen Weise fraktioniert durchgeführte Abbau war zwar durchweg bei etwa 850° C beendet, jedoch gelang es beim Bergkristallpulver im Gegensatz zu den Quarzfraktionen nicht, den Hauptteil des irreversibel adsorbierten Ammoniaks unverändert zurückzugewinnen. Während die Messungen, die nur mäßig reproduzierbar waren, für das Quarzpulver im wesentlichen einen etwa kontinuierlich mit der Temperatur fortschreitenden Ammoniakabbau lieferten, der bei 600° C meist über 90% der irreversiblen Adsorptionsmenge umfaßte, ergab sich am Bergkristallpulver erst oberhalb von etwa 500° C ein wesentlicher Abbau, welcher jedoch nicht in der Form von Ammoniak, sondern nach der fraktionierten Bestimmung der Desorptionsgase in geringem Umfang als Permanentgas und in der Hauptsache als ein bei — 78° C noch vollständig ausfrierbarer Dampf vor sich ging. Dieser Vorgang trat in geringem Umfange auch am Quarzpulver auf und endete bei etwa 850° C. Für das Bergkristallpulver erbrachte dieser Abbau dabei mengenmäßig etwas mehr als die zuvor irreversibel adsorbierte Ammoniakmenge. Daher wurde vermutet, daß diese Art des Ammoniakabbaues zum Teil auch in der Form von Wasser und Hydrazin vor sich ging. Die in Richtung auf das letztere vorgenommene analytische Untersuchung des Ausfrierrückstandes in der Kühlfalle verlief jedoch negativ.

4. *Messungen mit Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd*

Die Adsorptionsmessungen mit Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd wurden angestellt, um besonders im Hinblick auf die Adsorptionsergebnisse mit dem Ammoniak abschätzen zu können, wie weit diese auf den Dipolcharakter der Ammoniakmolekel zurückzuführen sind. Es wurden daher am Bergkristallpulver mit den beiden Gasen Adsorptionsisothermen aufgenommen, bei denen die Proben einmal bei 25° C und zum anderen Male bei 800° C vorevakuiert waren. In allen Fällen erwies sich die Adsorption als frei von jedem irreversiblen Anteil, und die Isothermen waren im Rahmen der Meßgenauigkeit reproduzierbar. Während sich beim Schwefeldioxyd wieder wie beim Ammoniak eine Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur ergab, fehlte diese bei den Kohlendioxydisothermen, die sehr flach und nahezu linear verliefen, gänzlich. Die Abbildung 28 gibt die Meßergebnisse wieder, wobei die Kurven für das Schwefeldioxyd durch die Langmuirisotherme

$$n_{ads} = \frac{n_\infty bp}{1 + bp} \qquad \text{[Gl. 15]}$$

dargestellt sind, deren Konstanten nach einer Vorevakuierung

bei 25° C $n_\infty = 8{,}1\ \mu\text{Mol/m}^2$; $b = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{Torr}^{-1}$

bei 800° C $n_\infty = 2{,}6\ \mu\text{Mol/m}^2$; $b = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{Torr}^{-1}$

betragen.

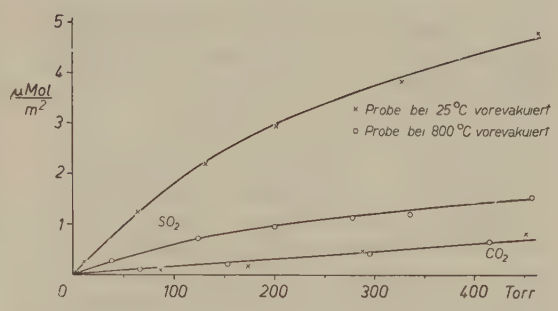


Abb. 28. 25° C-Isothermen des Schwefeldioxyds und des Kohlendioxyds an verschieden vorbehandeltem Bergkristallpulver

5. *Messungen mit Schwefelwasserstoff*

Vom Schwefelwasserstoff ist bekannt, daß er nicht oder nur sehr wenig zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen neigt (vgl. Hoyer (19)). Durch seine Verwendung als Sorbend läßt sich daher prüfen, inwieweit der Dipolcharakter eines Gases allein zu einer bevorzugten Adsorption an den Hydroxylgruppen der Adsorbensoberfläche führt. Zu diesem Zwecke wurden einige Adsorptionsisothermen am Bergkristallpulver nach verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen aufgenommen. Abbildung 29 gibt die Ergebnisse wieder. Bei einem Vergleich mit Abbildung 28 erkennt man, daß die Isothermen noch flacher als beim Schwefeldioxyd sind. Die Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur ist nur noch schwach und verschwindet nahezu bereits oberhalb einer Ausheizungstemperatur von 200° C. Wie beim Schwefeldioxyd und beim Kohlendioxyd waren auch hier die Isothermen bei allen Messungen vollkommen reversibel, und es konnten nach der Aufnahme der

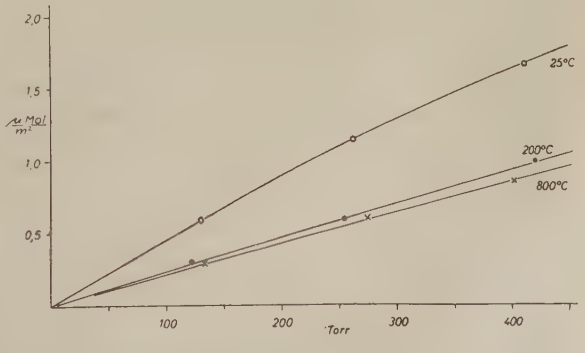


Abb. 29. Adsorptionsisothermen des Schwefelwasserstoffes am Bergkristallpulver bei 25° C nach verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen

Isothermen beim Ausheizen keine meßbaren Mengen eines irreversiblen Anteils festgestellt werden.

6. *Diskussion der Ergebnisse der Adsorptionsmessungen*

Der aus den Desorptionsmessungen des Wasserdampfes für die monomolekulare Bedeckung der Oberfläche nach Gleichung [Gl. 1] erhaltene Wert von $n_\infty = 5{,}6$ μMol/m² erscheint bei einem Vergleich mit dem nach Livingston (28) theoretisch zu erwartenden Wert von 15,4 μMol/m² wesentlich zu klein. Indessen scheint folgende Überlegung eine plausible Erklärung dafür zu geben:

Infolge der Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Quarzes wird die Adsorption des Wasserdampfes vorzugsweise an diesen in der Form von Hydrathüllenbildungen vor sich gehen, gegenüber welchen die normale Oberflächenadsorption stark in den Hintergrund tritt. Der Einfluß der letzteren ist dann aber wegen der bei höheren Drucken ($p \approx 0{,}6\ p_s$) stets auftretenden Abweichungen der Gleichung [Gl. 1] von den experimentellen Werten nicht mehr aus diesen bestimmbar, so daß der errechnete Wert lediglich die Anzahl der Zentren der Hydrathüllenbildung angibt. Dieses sind aber die Hydroxylgruppen, deren auf diese Weise bestimmte Konzentration von 5,6 μMol/m² in befriedigender Näherung mit dem aus dem Wasserabbau entwickelten Wert von 6,2 μMol/m² übereinstimmt.

Die Adsorptionswärme des reversibel adsorbierten Wassers fällt in diesem Gebiet von etwa 14 kcal/Mol linear ab und scheint sich entsprechend der oberhalb einer Belegung von 6 μMol/m² im wesentlichen rein physikalisch erfolgenden Adsorption dort dem Wert für die Verdampfungsenthalpie des Wassers stark zu nähern.

Die gehemmte Wasseradsorption nach dem thermischen Abbau der Vorbelegung, welche nach den angestellten Messungen über 50 Stunden für die vollständige Adsorption benötigte, läßt sich nach dem entworfenen Bild von der thermischen Veränderung der Oberfläche leicht dadurch erklären, daß für die Auftrennung der bei der thermischen Behandlung entstandenen deformierten SiO_4-Tetraeder und für die Aufspaltung der Wassermolekeln eine Aktivierungsenergie nötig ist, die die Regenerierung der Hydroxylgruppen und die irreversible Adsorption des Wassers stark hemmt.

Die Methanolmessungen lassen sich in ähnlicher Weise mit der Oberflächenstruktur in Beziehung setzen. Hier liefern die reversiblen Desorptionsisothermen zwei Zentren mit den Sättigungsbelegungen $n_{1\infty} = 2{,}43$ μMol/m² und $n_{2\infty} = 2{,}99$ μMol/m², deren Summe mit 5,42 μMol/m² recht gut der Sättigungsbelegung bei der reversiblen Wasseradsorption entspricht, so daß man auch in diesem Falle einen analogen Zusammenhang mit der Adsorption an den Hydroxylgruppen vermuten kann, da sich auch hier theoretisch die monomolekulare Bedeckung der Oberfläche aus der Dichte der flüssigen Phase des Methanols ($\varrho_{fl} = 0{,}7923$ g/cm³ (9)) viel größer zu 10,1 μMol/m² ergibt. Der Umstand, daß nach diesem Bilde die Hydroxylgruppen offenbar eine reversible Adsorption mit unterschiedlichen Energiewerten bewirken, läßt sich leicht dadurch erklären, daß die Methanolmolekeln wegen ihres relativ großen Platzbedarfs (16,4 Å²/Molekel) bei voller Besetzung der Hydroxylgruppen wahrscheinlich eine gegenseitige Behinderung erfahren, aus der eine Abnahme der Adsorptionskräfte resultiert.

Diese Interpretation ist um so wahrscheinlicher, als die Voraussetzungen für die bei der Auswertung zugrundegelegte Gleichung [Gl. 9] nur sehr angenähert zutreffen, da sie der Inhomogenität und den besonderen Anordnungen in der Oberfläche sowie der gegenseitigen Beeinflussung der Molekeln des Sorbenden nicht genügend Rechnung tragen, so daß selbst die Aufteilung der Adsorption in zwei Formen noch viel zu schematisch ist.

In Wirklichkeit erfolgt die Adsorption ja, wie auch die thermodynamische Bestimmung der Adsorptionswärmen zeigt, mit kontinuierlich sich ändernden Energiewerten. Diese übersteigen bei den untersuchten Belegungsdichten übrigens durchweg um mehr als das Doppelte die Werte, welche aus einer einfachen Wasserstoffbrückenbindung resultieren können, so daß man neben den zwei möglichen Wasserstoffbrücken noch das Auftreten weiterer adsorptiver Bindungen annehmen muß. Hierbei handelt es sich offenbar um einen Betrag der Methylgruppe des Alkohols (vgl. Wicke (43)).

Neben der reversiblen Adsorption des Methanols ergibt sich ähnlich wie beim Wasser auch ein irreversibler Adsorptionsanteil, der nur durch eine erhebliche Temperaturerhöhung wieder von der Oberfläche entfernt werden kann. Dieser Anteil, der sich beim Wasser zu insgesamt etwa

3,4 μMol/m² (vgl. S. 30) angeben läßt, betrug beim Methanol ungefähr 3,6 μMol/m² (vgl. S. 36) und dürfte in analoger Weise ebenfalls mit den Hydroxylgruppen in Zusammenhang gebracht werden. Möglicherweise wird durch ihn auch die Auftrennung der Hydroxylgruppen in zwei Zentrenarten bei der reversiblen Adsorption bewirkt.

Bei den ungeglühten Proben muß man dann annehmen, daß die Anwesenheit des irreversibel adsorbierten Wassers die irreversible Methanoladsorption nicht beeinträchtigt. Allenfalls läßt sich denken, daß die Aktivierungsschwelle dieser Adsorption, die sich aus der schwachen Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig der Methanolisothermen an den nicht ausgeheizten Proben zu erkennen gibt, zum Teil aus der Verdrängung des Wassers durch das Methanol herrührt, worauf sich dann auch das bei den ungeglühten Proben qualitativ im Desorptionsdampf nachgewiesene Wasser zurückführen ließe. Zum andern Teil muß man aber die Aktivierungsschwelle sicher auch der eigentlichen Adsorption des Methanols an den betreffenden Stellen zuordnen, welche Annahme auch mit der ungewöhnlich festen Bindung des Methanols an die Oberfläche in Einklang steht. In erster Linie wäre hierbei an eine Veresterung des Methanols an den Hydroxylgruppen zu denken, welche ebenfalls eine Wasserdesorption erklären würde und auch im Hinblick auf die Ursachen der Adsorptionsregeneration der geglühten Proben durch das Methanol, die im folgenden noch diskutiert werden, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Jedoch bilden sich offenbar, wie der thermische Abbau des Methanols zeigt, zumindest zwei verschiedene Bindungsformen der irreversiblen Adsorption aus, die zu verschiedenen thermischen Abbauprodukten führen, deren eines das Methanol unverändert zurückgibt. Während man in diesem Fall an eine verstärkte Wasserstoffbrückenbindung denken kann, zerfällt ein anderer Teil des Methanols anscheinend infolge einer starken chemischen Bindung an die Oberfläche zwischen 450° C und 800° C völlig in Kohlenoxyd und Wasserstoff und könnte daher von einem Oberflächenester herrühren.

Die Adsorptionsmessungen an den bei 800° C vorevakuierten Proben zeigten nun, daß die Adsorptionsfähigkeit der Quarzoberfläche gegenüber dem Methanol, ähnlich wie beim Wasserdampf nach langen Expositionszeiten, im Prinzip nicht verändert wird. Offensichtlich wird, wie aus dem eigenartigen Verlauf des Adsorptionszweiges an den geglühten Proben zu erkennen ist, die Wirksamkeit der Hydroxylgruppenzentren durch das Methanol nach einer gewissen Induktionsperiode regeneriert. Der Schwellenwert des zugrunde

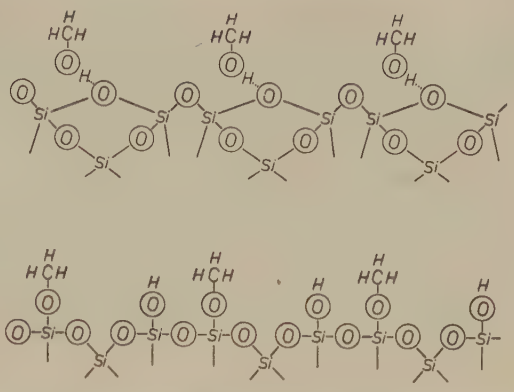


Abb. 30. Veresterung des Methanols an der geglühten Quarzoberfläche

liegenden Bereichs kontinuierlicher Aktivierungsenergien konnte dabei zu etwa 11 kcal/Mol abgeschätzt werden. Die Regenerierung, für welche diese Energien benötigt werden, erfolgt vermutlich ähnlich wie beim Wasser durch eine Aufspaltung der bei der thermischen Behandlung entstandenen deformierten Si-O-Si-Bindungen, wobei nach Abbildung 30 eine Veresterung des Methanols und die Wiederherstellung einer Hydroxylgruppe eintritt. Damit liegen aber auch bezüglich des adsorbierten Methanols dieselben Verhältnisse vor, wie sie auch an den ungeglühten Proben, abgesehen von dem hier noch zusätzlich an der Oberfläche befindlichen Wasser, nach einer teilweisen Veresterung der Hydroxylgruppen eintreten. Dementsprechend ist auch der irreversible Anteil der Adsorption in beiden Fällen gleich.

Die Ergebnisse der hier angestellten Methanolmessungen werden, soweit sie die bei den Adsorptionsisothermen aufgenommenen Mengen und die Werte der differentiellen Adsorptionswärmen betreffen, in gewissem Umfange durch zwei russische Arbeiten von Awgul, Dschigit und Mitarbeitern (1, 2) bestätigt, welche an Quarz und verschiedenen Silikagelen die Adsorptionsisothermen des Methanols und auf kalorimetrischem Wege die auftretenden differentiellen Adsorptionswärmen bestimmten. Letztere stimmen bei Berücksichtigung des bei der Bestimmung aus den Desorptionsisothermen fehlenden irreversiblen Adsorptionsanteils mit den hier ermittelten Werten befriedigend überein und bestätigen insbesondere den linearen Abfall der Adsorptionswärme im Bereich mittlerer Belegungen bis in die Nähe der Verdampfungsenthalpie des Methanols. Darüber hinaus sind die Ergebnisse jener Arbeiten insofern bemerkenswert, als sie an allen untersuchten SiO_2-Modifikationen bei der Reduktion auf die Oberflächeneinheit dieselben Werte liefern, während im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei der Ammoniakadsorption durchaus noch graduelle Unterschiede in Abhängigkeit von der Reinheit der Präparate gefunden wurden, welche sich eigentlich auch an den verschieden präparierten Silikagelen finden müßten. Bei den Adsorptionsisothermen gehen die Verfasser noch weiter, indem sie

eine „absolute Isotherme“ $n = f(p/p_s)$ konstruieren, die von der Isothermentemperatur unabhängig sein soll. Die wiedergegebene Kurve stimmt zwar mit den hier erhaltenen Meßwerten bei 25° C und 50° C leidlich überein, jedoch führt die Annahme ihrer generellen Gültigkeit, wie sich leicht an der Langmuirschen Adsorptionsformel entwickeln läßt, zu der unwahrscheinlichen Konsequenz, daß ${}^{d}W_a + L \sim T$ sein muß (L = Verdampfungsenthalpie). Leider finden sich in der Veröffentlichung nicht die experimentellen Unterlagen für eine Nachprüfung dieser Behauptung. Eine Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlungstemperatur wurde offenbar überhaupt nicht vorgenommen. Es findet sich lediglich ein Hinweis darauf, daß bei niedrigen Belegungsdichten eine irreversible Adsorption eintritt.

Während bei den Methanolmessungen die Abnahme der Adsorption mit steigender Vorbehandlungstemperatur nur bei niedrigen Drucken und relativ kurzen Meßzeiten auf dem Adsorptionszweig der Isothermen angedeutet ist, bildet ein solcher Befund das hervorstechendste Merkmal der Ammoniakmessungen. Im Gegensatz zum Methanol und zum Wasser hat das Ammoniak anscheinend nicht die Fähigkeit zur Regenerierung der geglühten Quarzoberfläche, und es ergibt sich ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Ammoniakadsorption und dem Hydroxylgruppenabbau.

Die gefundenen Langmuirisothermen liefern nämlich zwei Zentrenarten für die reversible Adsorption, deren eine (Index 2) am Bergkristallpulver bei 25° C mit $n_{2\infty} = 6{,}64$ μMol/m² eine Sättigungsbelegung besitzt, die nicht nur ungefähr der dort vorhandenen Hydroxylgruppenkonzentration von 6,2 μMol/m² entspricht, sondern auch bei der Steigerung der Ausheiztemperatur auf 800° C entsprechend einem Hydroxylgruppenabbau um 5 μMol/m² um annähernd denselben Betrag auf 1,94 μMol/m² absinkt. Da andererseits die Sättigungsbelegung der anderen Zentrenarten (Index 1) von der Vorbehandlungstemperatur unabhängig ist, repräsentiert diese offenbar die normale Oberflächenadsorption. Ihre Sättigungsbelegung ergab sich am Bergkristallpulver zu 7,8 μMol/m² und an der Quarzprobe von 9,5 m²/g spezifischer Oberfläche zu 9,0 μMol/m².

Diese Werte sind zwar kleiner als der aus dem Platzbedarf des Ammoniaks von 14,6 Å²/Molekel (28) errechenbare theoretische Wert von 11,4 μMol/m², jedoch läßt sich dem entgegenhalten, daß wegen der begrenzten Gültigkeit der Langmuirformel diese die — wegen der mit der Belegungsdichte stark abfallenden Adsorptionswärme — erst bei höheren Drucken besetzbaren Stellen der Oberfläche nicht umfaßt, so daß der experimentelle Wert bei der angewandten Isothermentemperatur, die relativ hoch über dem Siedepunkt des Ammoniaks liegt, notwendigerweise unter dem theoretisch möglichen liegen muß.

Ein solches Verhalten der Sättigungsbelegung in der Langmuirschen Isothermenformel findet sich beispielsweise nach van Itterbeek und Vereycken (21) auch bei der Adsorption von Kohlenoxyd an Glas, und die hier angestellten Isothermenmessungen am Schwefeldioxyd zeigen, wie stark bei Verwendung dieser Formel der experimentelle Wert gegenüber dem theoretischen absinken kann.

Die Ammoniakisothermen lassen schließlich noch, wie auch schon die Kurven des thermischen Abbaus der Oberflächenvorbelegung, auf Grund der Ergebnisse an Bergkristall, Quarzglas und Aerosil erkennen, daß bei sauberer Präpariertechnik die auf verschiedene Weise hergestellten kompakten und reinen SiO_2-Modifikationen wahrscheinlich sämtlichst die gleichen spezifischen Oberflächeneigenschaften bei der Gasadsorption haben. Zumindest gilt das für die drei hier genannten Präparate.

Wie beim Wasser und Methanol tritt nun auch beim Ammoniak eine irreversible Adsorption auf, die allerdings — besonders beim Bergkristallpulver — wesentlich geringer ist. Da der thermische Abbau des in dieser Weise adsorbierten Ammoniaks bei hohen Temperaturen das Ammoniak nicht als solches zurückliefert, läßt sich denken, daß die starke Bindung an die Oberfläche möglicherweise durch eine Amidbildung an den Hydroxylgruppen unter Austritt von Wasser erfolgt, das an der Oberfläche adsorbiert bleibt. Eine solche Auffassung wäre mit den auftretenden thermischen Abbauprodukten einigermaßen vertretbar und wird auch von Magnus (29) an Kieselgelen wegen der bei der Ammoniakadsorption von ihm gefundenen hohen Adsorptionswärme von 30 kcal/Mol (30) für möglich gehalten. Unter Umständen wäre, wie weiter unten deutlich wird, auch an eine Ammoniumsilikatbildung an der Oberfläche zu denken. Während die irreversible Adsorption am Kieselgel nach Magnus aber offenbar einen erheblichen Anteil der Oberfläche umfaßt, ist sie jedenfalls beim Bergkristallpulver lediglich von der Größe einer Störung der reversiblen Adsorption vom Betrage einiger Prozent. Die Tatsache, daß das nicht ganz reine Quarzpulver einen merklich höheren irreversiblen Anteil hat, läßt zudem die Vermutung aufkommen, daß es sich hierbei wenigstens teilweise auch um eine Störstellenadsorption handeln kann.

Die mit der irreversiblen Adsorption verbundene Aktivierungsschwelle konnte wegen des Vorliegens eines kontinuierlichen Spektrums von Aktivierungsenergien lediglich aus der im ganzen Druckbereich auftretenden Hysterese zwischen den Adsorptions- und

den Desorptionszweigen der Isothermen und dem nur langsamen Abfall der Isobaren bei höheren Temperaturen erkannt werden.

Abgesehen von dem hiermit verknüpften geringen Anteil einer möglichen Amidbildung an den Hydroxylgruppen verläuft die Adsorption an diesen in der Hauptsache jedoch reversibel. Sie erreicht dabei nach Gleichung [Gl. 16] bereits bei etwa 15 Torr praktisch ihre Sättigungsbelegung, wobei sich die freiwerdende Adsorptionswärme aus den b_2-Werten nach Gleichung [Gl. 7] zu etwa 13 kcal/Mol ergibt. Auf Grund der direkten thermodynamischen Bestimmung, wie sie Abbildung 27 wiedergibt, kann sie aus den Werten für kleine Belegungsdichten ebenfalls in dieser Höhe abgeschätzt werden. Die in der Kurve angegebenen Werte wurden nämlich an bei 800° C geglühten Proben bestimmt, an denen die in Frage stehenden Zentren nur noch sehr wenig vorhanden sind, so daß die gesuchten Werte nur noch bei kleinen Belegungsdichten auftreten. Der steile Abfall der Adsorptionswärmen bei höheren Belegungsdichten beruht bereits auf der dort allein wirksamen normalen Oberflächenadsorption, für die sich eine mittlere Adsorptionswärme von etwa 8 kcal/Mol errechnet (s. S. 38).

Für die bevorzugte Adsorption an den Hydroxylgruppen könnte man nun leicht annehmen, daß sie in der Form einer sich an der Oberfläche einstellenden Ammoniumsilikatverbindung vor sich geht, deren Reversibilität aus der relativ großen Flüchtigkeit der Ammonsalze zu erklären wäre. Indessen lehrt eine Betrachtung der bei der Ammonsalzbildung aus Ammoniak und den entsprechenden Säuren im allgemeinen auftretenden Wärmetönungen, daß diese durchweg mehr als 20 kcal/Mol betragen und mit wachsender Aniongröße zunehmen. Falls man daher diese Verhältnisse auf den vorliegenden Fall übertragen kann, dürfte die bei der Adsorption an den Hydroxylgruppen auftretende Wärme von 13 kcal/Mol kaum für eine Ammoniumsilikatbildung ausreichen. Diese hätte man dann wegen der hohen Adsorptionswärme eher unter der irreversiblen Adsorption zu vermuten. Wahrscheinlich wird daher die Annahme einer OH···N-Wasserstoffbrücke als Ursache für die bevorzugte reversible Adsorption an den Hydroxylgruppen den Umständen besser gerecht. Für eine solche Bindung lassen sich gut etwa 5 kcal/Mol in Anschlag bringen, um welchen Betrag die Adsorptionswärme an den Hydroxylgruppen die Adsorptionswärme der normalen Oberflächenadsorption auch etwa übersteigt.

Die normale Oberflächenadsorption des Ammoniaks am Quarz ist nun allerdings ihrerseits auch nicht allein auf elektrostatische Kraftwirkungen der Oberfläche auf den Dipol der Ammoniakmolekel zurückzuführen. In diesem Falle müßte nämlich die Oberflächenadsorption des Schwefeldioxyds, das ein höheres Dipolmoment als das Ammoniak besitzt und sich bei der Isothermentemperatur relativ näher an seinem Siedepunkt befindet, viel stärker als beim Ammoniak ausgeprägt sein, während tatsächlich das Gegenteil der Fall ist. Daher scheint die Annahme nicht unbegründet, daß auch bei der Oberflächenadsorption des Ammoniaks noch Wasserstoffbrückenbindungen an den Sauerstoffionen der Oberfläche, bei denen das Ammoniak als Donator fungiert, eine gewisse Rolle spielen.

Für das Schwefeldioxyd besteht diese Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken nicht. Es kann lediglich an den Hydroxylgruppen der Quarzoberfläche als Akzeptor für eine Wasserstoffbrücke dienen. Infolgedessen sinkt die Sättigungsbelegung der Langmuirisothermen, durch die die Meßergebnisse angenähert wiedergegeben werden, von 8,1 μMol/m² bei den ungeglühten Proben entsprechend dem Hydroxylgruppenabbau auf 2,6 μMol/m² nach dem Glühen bei 800° C ab. Ein irreversibler Adsorptionsanteil fehlte dabei völlig.

Bei den Isothermenmessungen mit dem Schwefelwasserstoff liegt die Adsorption an der Quarzoberfläche nun noch niedriger als beim Schwefeldioxyd. Dies entspricht durchaus den Erwartungen, da einerseits wegen des gegenüber dem Schwefeldioxyd kleineren Dipolmoments des Schwefelwasserstoffes die normale Oberflächenadsorption noch weiter absinkt und andererseits wegen der sehr geringen Neigung zur Wasserstoffbrückenbildung die verstärkte Adsorption an den Hydroxylgruppen weitgehend entfällt. Die an den ungeglühten Proben nur geringfügig erhöhte Adsorption läßt sich im Hinblick auf die befriedigende Übereinstimmung der Isothermen an den bei 200° C bzw. 800° C evakuierten Proben offenbar auch besser als ein Effekt des bis etwa 200° C noch phy-

sikalisch an der Oberfläche gebundenen Wassers (vgl. S. 39) deuten. Ein irreversibler Adsorptionsanteil wurde der Schwefeldioxydmessung entsprechend auch hier nicht gefunden.

Das Kohlendioxyd sprach infolge seines fehlenden Dipolmomentes bei den Isothermenmessungen überhaupt nicht mehr auf die thermischen Veränderungen der Adsorbensoberfläche an. Die Isothermen verliefen noch etwas flacher als beim Schwefelwasserstoff, und ihre Proportionalität mit dem Druck erwies eine reine, unspezifische van der Waalssche Adsorption. Entsprechend gab es auch keinen irreversiblen Adsorptionsanteil.

H. *Messungen zur Wasserstoffaustauschkatalyse*

Die hier entwickelte Vorstellung einer ausschließlich von Sauerstoffatomen gebildeten Oberfläche mit dazwischenliegenden Hydroxylgruppen erfüllt im wesentlichen die Voraussetzungen, unter denen nach Eucken (14) bei adsorbierten höheren Alkoholen bei der Wasserstoffaustauschkatalyse die Dehydrierung vorwiegend durch eine Dehydratisierung ersetzt wird. Den sich dabei abspielenden Vorgang gibt die Abbildung 31 in schematischer Form an einer SiO_2-Oberfläche wieder. Ältere Messungen von Sabatier und Mailhe (34) mit Isopropylalkohol an Siliziumdioxyd, das durch verdünnte Säure aus einer Natriumsilikatlösung gefällt wurde, gaben eine recht gute Übereinstimmung mit den aus Euckens Theorie zu erwartenden Ergebnissen. Für die hier verwendeten kompakten Adsorbentien sollte daher der experimentelle Befund ebenso ausfallen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Untersuchung mit Isopropylalkohol in der Adsorptionsapparatur unter Benutzung der Kreisauflage vorgenommen, welche sich allerdings für eine genauere Bestimmung des Reaktionsablaufs wenig eignete, weil das Absorbens nicht direkt im Kreislauf lag und die engen Rohrleitungen ein erhebliches Druckgefälle im Kreislauf erzeugten. Die Untersuchungen wurden daher auf halbquantitative Messungen beschränkt, welche lediglich die entstehenden Reaktionsprodukte erfassen und identifizieren sollten.

Hierfür wurde eine Bergkristallprobe bei 100° C scharf evakuiert, bis das reversibel adsorbierte Wasser von der Oberfläche entfernt war. Darauf wurde in das kurz von der Apparatur gelöste Reaktionsgefäß eine abgewogene Menge (607 mg = 10 mMol) Isopropylalkohol gegeben, die während des anschließend wiederholten Evakuierens in der Apparatur mit flüssigem Sauerstoff ausgefroren wurde. Nachdem sich dann ein Absaugdruck von $< 10^{-4}$ Torr eingestellt hatte, wurde das Kühlbad entfernt, der Kreislauf eingeschaltet und das Reaktionsgefäß auf eine Temperatur von 300° C gebracht. Nach einer 15stündigen Versuchsdauer stieg dabei der am Manometer U_2 abgelesene Kreislaufdruck von etwa 30 auf ungefähr 45 Torr an. Die fraktionierte Bestimmung der nach dieser Zeit im Kreislauf befindlichen Gase mit Hilfe der Kühlbäder ergab einen Umsatz zu 26 μMol Wasserstoff und 1410 μMol eines bei — 78° C abpumpbaren Gases. Die zur quantitativen Verbrennung benötigten Sauerstoffmengen erwiesen dabei, daß letzteres praktisch nur aus Propylen bestand. Dieses Ergebnis scheint im Hinblick darauf, daß, sofern der Wasserstoff die dehydrierte Alkoholmenge bezeichnet, die theoretisch zu fordernde Menge von 26 μMol Aceton innerhalb der Fehlergrenzen der Verbrennung lag, recht plausibel.

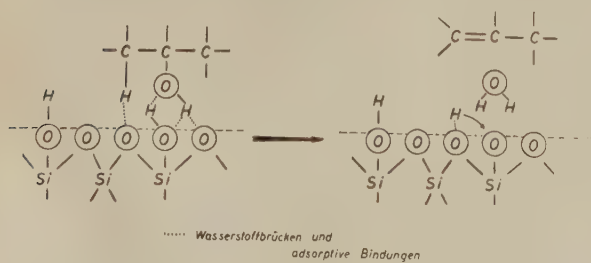


Abb. 31. Dehydratisierung von höheren Alkoholen an Oxydoberflächen

Eine Neufüllung des Kreislaufs nach der Evakuierung der Probe bei 100° C ergab bei einer Wiederholung des Katalyseversuches nach 20 Stunden aus 8600 μMol Isopropylalkohol einen Umsatz zu 8 μMol Wasserstoff und 1540 μMol Propylen, während nach dem Abpumpen dieser Reaktionsprodukte die Fortsetzung des Versuches bei 350° C nach weiteren 20 Stunden 19 μMol Wasserstoff und 1850 μMol Propylen lieferte.

Die Wasserstoffaustauschkatalyse verläuft also in der theoretisch zu erwartenden Weise, da die Dehydrierung gegenüber der Dehydratisierung so stark in den Hintergrund trat, daß sie nur gerade eben noch analytisch erfaßt werden konnte.

Die Reaktion selbst lief verhältnismäßig langsam ab und schien von nullter Ordnung zu sein. Allerdings zwingt die relativ geringe Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit zwischen 300° C und 350° C zu einiger Vorsicht bei einer allzu weitreichenden Interpretation. Wegen des angewandten relativ hohen Druckes — dieser entsprach infolge der hohen Dosis an eingewogenem Isopropylalkohol ständig dessen Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur — und der daraus folgenden hohen Belegung des Adsorbens hat man sehr wahrscheinlich mit Komplikationen beim Ablauf des Zersetzungsmechanismus zu rechnen. So fanden Dohse und Kälberer (12) beispielsweise bei der Dehydratisierung des Isopropylalkohols an Bauxit unter sauberen Meßbedingungen zwar einen Reaktionsverlauf nach der nullten Ordnung, die Anwesenheit des bei der Zersetzung entstehenden Wassers störte die Messungen jedoch erheblich und führte zur Vortäuschung eines anderen Reaktionsablaufes. Bemerkenswert war insbesondere dabei die starke Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten mit wachsender Belegungsdichte, die man wegen ihrer Erklärung durch desaktivierende Stöße möglicherweise auch im vorliegenden Fall erwarten dürfte, womit sich unter Umständen der gefundene langsame Reaktionsablauf deuten ließe.

Da sich die verwendete Gasadsorptionsapparatur indessen zu genaueren Messungen nicht besonders eignete und das eigentliche Ziel der Untersuchung lediglich darin bestand, die dehydratisierende Wirksamkeit der Quarzoberfläche nachzuweisen, wurden keine weiteren Versuche hierzu angestellt. Diese sollen in einer späteren Arbeit in Angriff genommen werden.

Die vorliegende Arbeit kann nicht abgeschlossen werden, ohne mit Dank die vielen Hinweise und Ratschläge zu erwähnen, mit denen Herr Professor Dr. E. Wicke an der Ausführung der Arbeit An-

teil nahm. Die notwendigen glastechnischen Arbeiten wurden von Herrn Glasgerätebläsermeister H. Oberem mit großem Geschick erledigt. Die Durchführung der Untersuchungen wurde durch die dankenswerte Unterstützung der Bochumer Hauptverwaltung der Bergbauberufsgenossenschaft gefördert.

Zusammenfassung

Es wird eine Vorstellung über die chemische Struktur der Pulveroberfläche kompakter SiO_2-Modifikationen entwickelt und als Hauptkennzeichen die Existenz von oberflächenständigen Hydroxylgruppen herausgestellt, deren Konzentration mit Hilfe kristallographischer Daten des Quarzes abgeschätzt wird.

Der Aufbau der benutzten Apparatur und die Herstellung bzw. Herkunft und Reinigung der verwendeten Substanzen wird beschrieben.

Unter Verwendung der BET-Methode wird die spezifische Oberfläche der verwendeten Adsorbentien bestimmt. Sie liegt bei den Mahlfraktionen verschiedener Quarz- und Quarzglasproben in der Größenordnung von 10 m^2/g, während für Aerosil (Degussa) 136 m^2/g gemessen wird. Sinterungseffekte werden nur nach längerer thermischer Behandlung oberhalb 800° C beobachtet.

Der experimentelle Nachweis von oberflächenständigen Hydroxylgruppen wird durch die ionogene Adsorption von Rhodaminionen aus wäßrigen Lösungen und den thermischen Abbau der Oberflächenvorbelegung erbracht.

Für den thermischen Abbau der Hydroxylgruppen wird ein besonderer Mechanismus vorgeschlagen, aus welchem sich ihre Oberflächenkonzentration experimentell zu etwa 6 $\mu Mol/m^2$ ergibt. Dieser Wert liegt in der richtigen Größenordnung der kristallographischen Abschätzung und ermöglicht eine zwanglose Deutung der anschließend vorgenommenen Adsorptionsmessungen mit Wasser, Methanol, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Wasserdampf regeneriert nach Überwindung einer Aktivierungsschwelle unter irreversibler Adsorption die thermisch abgebauten Hydroxylgruppen. Bei intakter Hydroxylgruppenbelegung erfolgt eine reversible Adsorption durch Hydrathüllenbildung an den Hydroxylgruppen.

Auch Methanol regeneriert nach Überwindung einer Aktivierungsschwelle (Minimalwert: ca. 11 kcal/Mol) das Adsorptionsvermögen der Hydroxylgruppen gegenüber Methanol nach ihrem thermischen Abbau. Dabei tritt dieselbe teilweise Veresterung ein, wie sie auch bei der intakten Hydroxylgruppenbelegung erfolgt. Der reversible Adsorptionsanteil läßt sich ähnlich wie beim Wasser mit den Hydroxylgruppen bzw. den daraus entstandenen Oberflächenestern über Wasserstoffbrückenbindungen in Zusammenhang bringen.

Ammoniak und Schwefeldioxyd zeigen neben der nahezu unspezifischen Oberflächenadsorption im Zusammenhang mit den Hydroxylgruppen im wesentlichen nur eine reversible spezifische Adsorption, die durch Wasserstoffbrücken erklärt wird und mit dem thermischen Abbau der Hydroxylgruppen abnimmt.

Aus dem Vergleich der Messungen an Bergkristall, Quarzglas und Aerosil wird vermutet, daß die adsorptiven Eigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen bei allen reinen kompakten SiO_2-Modifikationen gleich sind.

Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zeigen nur unspezifische Oberflächenadsorptionen, da sie keine Wasserstoffbrücken bilden können.

Die Wasserstoffaustauschkatalyse ergibt die aus der theoretischen Vorstellung nach Eucken zu fordernde Wirkung. Die Dehydratisierung drängt die Dehydrierung zurück, und Isopropylalkohol wird daher fast ausschließlich zu Wasser und Propylen zersetzt.

Schrifttum

1) Awgul, N.N., O.M. Dschigit, W.P. Drewing, M. W. Gurjew, A. W. Kiselew und O. A. Lichatschewa, Compt. Rend. Acad. Sc. URSS **77**, 77 (1951).

2) Awgul, N.N., O.M. Dschigit, A.A. Isirikjan, A.W. Kiselew und K.D. Schtscherbakowa, Compt. Rend. Acad. Sc. URSS **77**, 625 (1951).

3) Bangham, D. H. und S. Mosallam, Proc. Roy. Soc. A **166**, 558 (1938).

4) Beilby, G., Aggreg. and Flow of Solids, vol. 1 (London 1921).

5) Brunauer, St., P. H. Emmett und E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

6) Clelland, D. W. und P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. **2**, 31 (1952).

7) Correns, C. W., Einf. in die Mineralogie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949).

8) Damköhler, G. und R. Edse, Z. phys. Chem. B **53**, 117 (1943).

9) D'Ans, J. und E. Lax, Taschenb. f. Chemik. u. Physiker (Berlin 1943).

10) Dempster, P. B. und P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. **3**, 182 (1953).

11) Dittmar und Fawsitt, Trans. Roy. Soc. Edinb. **33**, 522 (1885/88).

12) Dohse, H. und W. Kälberer, Z. phys. Chem. B **5**, 131 (1929).

13) Engelhardt, W. v., Nachr. d. Akad. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. **1944**, 43.

14) Eucken, A., Naturwiss. **36**, 48 (1949).

15) Eucken, A. und W. Hunsmann, Z. physik. Chem. B **44**, 183 (1939).

16) Finch, G. J. und H. Wilman, Ergebn. exakt. Naturwiss. **16**, 418 (Berlin 1937).

17) Harvey, G. G., J. Chem. Phys. **7**, 878 (1939).

18) Holt, P. F. und D. T. King, J. Chem. Soc. London **1955**, 773.

19) Hoyer, H., Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943).

20) Hüttig, G. F., Monatsh. Chem. **78**, 177 (1948).

21) van Itterbeek, A. und W. Vereycken, Z. physik. Chem. B **48**, 131 (1941).

22) Jaeger, R., Z. Aerosolforschg. **2**, 491 (1953).

23) Jötten, K. W. und G. Pfefferkorn, Arch. f. Hyg. u. Bakt. **137**, 79 (1953).

24) Kautsky, H. und R. Michel, Z. Naturforschg. **7b**, 414 (1952).

25) King, E. J., Lancet **1938**, 1236.

26) Kitto, P. H. und H. S. Patterson, J. Ind. Hyg. Tox. **24**, 59 (1942).

27) Lennard-Jones, J. E. und B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. London A **121**, 247 (1928).

28) Livingston, H. K., J. Coll. Sci. **4**, 447 (1949).

29) Magnus, A., Kolloid-Z. **59**, 59 (1932).

30) Magnus, A. und R. Kiefer, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 215 (1929).

31) Magnus, A. und H. Kratz, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 241 (1929).

32) McHaffie, I. R. und S. Lenher, J. Chem. Soc. London **127**, 1559 (1925).

33) Morgan, J. und B. E. Warren, J. Chem. Phys. **6**, 666 (1938).
34) Sabatier, P. und Mailhe, Ann. chim. (8) **20**, 341 (1910).
35) Scheel, L. D., E. Fleisher und F. W. Klemperer, Arch. Ind. Hyg. Occ. Med. 8, 564 (1953).
36) Schwab, G. M. und G. Drikos, Z. physik. Chem. B **52**, 234 (1942).
37) Schoon, Th., Metallwirtsch. **17**, 203 (1938).
38) Seifert, H., Z. Aerosolforschg. **2**, 500 (1953).
39) Seifert, H., R. Buhl und K. F. Seifert, Kolloid-Z. **141**, 146 (1955).
40) Shapiro, J. und H. G. Weiß, J. Phys. Chem. **57**, 219 (1953).
41) Weyl, W. A., Research Suppl. **3**, 230 (1950).
42) Weyl, W.A. und T. Forland, Ind. Eng. Chem. **42**, 257 (1950).
43) Wicke, E., Z. Elektrochem. **52**, 86 (1948).
44) Wicke, E., Z. Elektrochem. **53**, 279 (1949).
45) Worth, G. und G. Campen, Hoppe-Seylers Z. 288, 155 (1951).
46) Worth, G. und E. Schiller, Die Pneumokoniosen (Köln 1954).
47) Zachariasen, W. H., J. Chem. Phys. **3**, 158 (1935).

Tagungsbericht

Report on the Fourth National Clay Conference, October 10–13, 1955, at Pennsylvania State University

By Ernst A. Hauser (Cambridge/Mass.)

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

The Fourth National Clay Conference was held at the Pennsylvania State University from October 10—13, 1955. As a whole the meeting can be considered as having been successful, particularly if one bears in mind the tremendous difference in the fields of interest of the participants. From a strictly colloidal point of view, only a few papers deserve to be mentioned.

S. J. Buckwold spoke on "'Anion Exchange' in Clays", and his paper is summarized as follows:

Orthophosphate, orthoarsenate, silicate, fluoride, and hydroxyl anions appear to participate in exchange reactions in clay-water systems. The slowness of the reactions, the effect of heat, the lack of a definite saturation capacity, and the failure of many anion species (including chloride, nitrate, sulfate, borate, acetate and others) to participate, indicate that the phenomenon is not analogous to cation exchange. Release of silicate by phosphate solutions has been studied. The reaction is found to occur with soil clays, montmorillonite, halloysite, illite and kaolinite. It is highly sensitive to p_H, is reversible, and attains equilibrium. Besides the 'exchangeable' anions mentioned above, other ones — known to complex with aluminum — also effect the entry of silicate into solution.

A hypothesis is proposed that interprets the phenomenon purely in terms of mass-action effects and that agrees well with experimental findings. It is suggested that in water there is a tendency for the least stable alumino-silicate component of the clay mineral to dissociate ultimately into octahedrally-coordinated 'aquo aluminum' ions and tetrahedrally-coordinated silicate ions, and that anything tending to lower the ionic activity of either of these ions promotes further dissolution in accord with the mass-action law. Anions that form precipitates with the aluminum cation tend to be removed from solutions while simultaneously the silicate anions enter the solution, the extent of this apparent exchange depending upon the activity products of the compounds involved. Likewise, anions forming stable soluble complexes with aluminum release silicate. By taking account of the dissociation constants of the respective polybasic acids and assuming their singly-charged anions to be involved in the reaction, it follows that silicate release by phosphate decreases on going from p_H 4 to p_H 11. At the same time silicate release by hydroxyl increases. Rather than an actual OH-exchange the latter reaction involves proton transfer from the 'aquo aluminum' cation. The resultant effect of these two reactions is a minimum at an intermediate p_H value, and below this p_H release by phosphate dominates.

W. F. Bradley discussed „The Green-Compression Strength of Natural Bentonites"; in summary he said:

Cored specimens of several commercial bentonite beds were preserved at field moisture levels for laboratory examination. Green strength, water content, and x-ray diffraction character of undisturbed material were found to conform substantially to the relation that strength is proportional to the solid fraction.

I personally felt that this paper was one of the most outstanding contributions offered during the entire meeting.

E. A. Hauser spoke on „The Colloid Science of Silica and Silicones"; the abstract of his lecture follows[+]):

A detailed explanation of the most important properties of natural and synthetic silica and silica gels is given. Specific reference is made to the differences between the formation of synthetic silica gels and of quartz and cristobalite. The effect exerted by the synthetic products is explained and the importance of their amorphous condition on their reactivity is also referred to. On the basis of ultra- and electron-microscopic studies it is demonstrated that these synthetic products are not crystalline, but amorphous aggregates, and it is also shown how their reactivity can be increased by appropriate dispersion before use.

The colloidal properties of silicone resins are then pointed out and their production explained. Their advantages over purely organic matter and the reasons for this difference are also referred to.

[+]) This paper was primarily based on Hauser's book, „Silicic Science" (Princeton und New York 1955).

Finally, reasons are given why more attention must be paid to colloid science in any field where silica or silicones are studied or put to use.

S. Henin of Paris gave a paper on „Synthesis of Clay Minerals at Low Temperature", in which he remarked:

Numerous attempts have shown that it seems to be impossible to crystallize co-precipitates of silica and hydroxides; we were therefore led to attempt to prepare clay minerals starting from solutions of their constituents. By arranging that these dilute solutions (tenths of milligrams per litre) pass slowly into a flask containing distilled water, it has been possible to prepare substances similar to clay minerals. These have been identified by x-rays, chemical analysis, dehydration curves and electron micrographs.

Using as cations Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni, minerals of montmorillonite type have been prepared for various pH values, but generally greater than 7. Below this value, depending on the cations, oxides, hydroxides or amorphous materials are obtained.

Under certain conditions in the absence of a supply of silica there was an attack on the glass vessel, and antigorites of Mg and Ni were then obtained. Always when the supply of silica was small, and with the cation introduced in the form of a very dilute solution, the process gave rise to montmorillonite. In the presence of K, illites were sometimes formed.

The method appears to be of very general application. Only the purely aluminum minerals seem to offer difficulties of preparation. The significance of these results is discussed.

U. Hofmann, Professor of Inorganic and Silicate Chemistry at the Technical University of Darmstadt, Germany, first gave a „Summary of Clay Mineral Studies in Germany, 1954-5". In his discussion he made the following remarks:

Correns and Lippmann have extended the work carried out in England on swelling chlorites by some investigations on Keuper clays.

Dietzel has succeeded in showing that the infrared absorption band of kaolinite at 2.7 μ has two peaks which can be correlated with the two different kinds of (OH) groups in the structure.

The 'fire-clay' type of clay mineral has been found in Grossalmeroder clay by Lippmann and in Frantex clay and a clay from Province by von Engelhardt. In Frantex clay especially the layer sequence is highly disordered. Halloysite is distinguished from these minerals by its greater layer spacing and metahalloysite by its tubular morphology.

Winkler has studied the particle size distribution of numerous brick clays and has established that the material must have a certain proportion of fine and coarse clay and fine sand, but also a very smooth particle size distribution curve from the finest to the coarsest particles if the clay is to be suitable for thin-walled ware.

The clay mineral section of the Deutsche Keramische Gesellschaft tested various methods for quantitative clay mineral analysis. Seventeen laboratories used the following methods: x-ray analysis, expansion analysis, d. t. a., dehydration curves, microscopic analysis and the determination of free silica by solution in phosphoric acid.

By the investigation of mixtures made up of the purest quartz, feldspat, halloysite, illite, kaolinite, montmorillonite and 'fire clay' mineral, the correct values were found for the most part within a few percent.

In the investigation of natural clays, greater differences were found, amounting to as much as 10%. Von Engelhardt especially investigated the errors arising with Geiger counter x-ray equipment.

M. Hofmann followed this discussion with another paper on „Inner Crystalline Swelling, Cation Exchange, and Anion Exchange of Minerals of the Montmorillonite Group". In that paper he offered the following information:

The structural formulas were determined of very pure specimens of montmorillonite, beidellite, saponite, nontronite, wolchonskoite, vermiculite, and batavite. The lattice perfection of these minerals and the nature and variation of their crystalline swelling depend in a significant way on the surface density of the exchangeable cations between the silicate sheets.

In a neutral solution of NH_4F, OH ions were replaced by F ions. The exchange capacity is smaller the greater the diameter of the silicate layers of the various montmorillonite minerals. Since the anion exchange capacity of nontronite can be increased through oxidation of Fe^{2+}, it is probable that the exchangeable OH ions are located on the boundaries of the octahedral layers.

With kaolinite, the cation exchange capacity decreases with increasing thickness of the crystal plates. In this case the OH ions of the basal surface can be exchanged with F ions which leads to the destruction of the lattice.

A one-dimensional Fourier synthesis of K-batavite, like the investigations of Walker on vermiculite and of Brown and also Méring on montmorillonite, provides confirmation of the structure and enables the lattice positions of the K ions to be determined.

H. van Olphen spoke on „Forces Between Suspended Bentonite Particles". This paper was one which colloid scientists could not accept without entering into a serious discussion. In speaking of thixotropy the author claimed that the minimum concentration of a bentonite sol which would give a thixotropic system was well over 3% and that thixotropy must be classified as the start of coagulation. In the discussion which followed his presentation he was told that a thixotropic gel could be obtained already at a concentration of 0.05% clay. He was also told that thixotropy has nothing to do with coagulation at all and that a survey by him of the literature available might be advisable before making such statements as he did. He had based all his work on mathematics, rather than on experimental facts. He seemingly also did not realize that the type of counter ions present in bentonites must be taken into serious consideration.

G. T. Kerr, R. H. Zimmerman, H. A. Fox, Jr., and F. H. Wells offered a paper on „Degradation of Hectorite by Hydrogen-Ion". They remarked:

Hydrogen (acid) hectorite-water sol was prepared using mixed-bed ion-exchange resins. At 25° C., the rate of change of concentration with respect to time was determined for the following species:

(a) primary and secondary hydrogen-ions,
(b) low-molecular weight, unassociated silicates,
(c) soluble, unassociated magnesium-ion.

The experimental data indicate that two consecutive first-order reactions are occurring: (1) primary

hydrogen-ion (strong acid) is undergoing a rapid, spontaneous reaction to yield secondary hydrogen-ion (weak acid), and (2) the resulting weak acid is undergoing a slow, spontaneous reaction to yield a neutral clay. The equivalent weight of the strong acid appears to be half that of the weak acid. For each milliequivalent of primary hydrogen-ion undergoing reaction, one milliequivalent of magnesium-ion is released from the crystal lattice. Thus, the acid clay is ultimately converted to magnesium clay. In addition, for each milliequivalent of secondary hydrogen-ion undergoing reaction, one millimole of SiO_2 is released from the lattice. Since the release of magnesium precedes the release of silica, proton attack is probably occurring at the edges of the crystals. The exact nature of the weak acid is unknown and detailed study would probably be difficult in view of its transitory existence.

Freshly prepared acid hectorite contains approximately 40 milliequivalents of hydrogen-ion per 100 g. of clay. Therefore, less than 1% of the total magnesium is removed from the lattice. The lattice structure of the resulting magnesium clay is identical with that of natural hectorite as shown by x-ray diffraction.

F. A. Mumpton and Rustum Roy spoke on „The Influence of Ionic Substitution on the Hydrothermal Stability of Montmorillonoids" and offered the following information:

The equilibrium stability of various synthetic and natural montmorillonoids has been studied under hydrothermal conditions. In the system MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O evidence is presented to show that there are two separate areas of montmorillonoid formation corresponding to the montmorillonites and saponites. The latter group is the most stable of all montmorillonoids, decomposing at 550° C, whereas the dioctahedral montmorillonites decompose nearly 130° C lower.

The substitution of polarizable ions such as Zn^{2+} and Ni^{2+} for Mg^{2+} in the saponite family decreases the thermal stability by nearly 200° C; while the introduction of Ga^{3+} for Al^{3+} in the beidellites leads to a similar decrease in stability of about 100° C. The nature of the interlayer cation also plays a measurable role in the determination of the equilibrium decomposition temperature. There is a variation of approximately 20—30° C in the stability temperature between the highest and lowest temperatures for synthetic and natural clays which have been saturated with different ions in the following orders of ascending stability: Na^+, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}.

For the first time well-crystallized regularly and randomly interstratified minerals have been synthesized, and a mechanism for their formation is proposed. Data on the question of their stability are presented.

Although it had been hoped that more attention would be paid to the importance of colloid science in the field of clay research, one must nevertheless admit that the few papers presented from this point of view were entirely satisfactory, with the one exception mentioned before.

Buchbesprechungen

Die chemische Bindung. Drei Vorlesungen für Chemiker. Von H. Hartmann-Frankfurt a. M. III, 105 Seiten mit 57 Abbildungen, (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 9,80.

Kürzlich wurde an dieser Stelle das vom gleichen Autor stammende Werk: „Theorie der chemischen Valenzbindung auf quantenmechanischer Grundlage" besprochen. [Kolloid-Z. **181,** 47 (1955)]. Dieses Buch stellte an den Leser erhebliche Ansprüche an mathematischen und quantenmechanischen Vorkenntnissen. In dem vorliegenden kleinen Büchlein hat es nun der Autor unternommen, das Wesen der chemischen Bindung nach dem neusten Stand unserer jetzigen Erkenntnisse nochmals anschaulich zu formulieren.

Dieses kleine Buch ist aus drei Vorlesungen entstanden, die für Chemiker gehalten wurden. Derart vereinfachte Darstellungen, d. h. Darstellungen ohne den gesamten Apparat der Quantenmechanik, wurden schon häufiger unternommen, eine strenge Theorie der chemischen Valenz ist aber, wie auch in der oben zitierten Besprechung deutlich herausgestellt, nur über den gesamten quantenmechanischen Rechenapparat möglich. Die vereinfachten Darstellungen beschränken sich deshalb üblicherweise auf das Einkörperproblem. Verfasser hat nun statt des Korpuskel- das Wellenbild gegenüber der üblichen Gepflogenheit gewählt. So ergibt sich eine bisher kaum herausgestellte neue didaktische Möglichkeit der Beschreibung, die von schon klassisch verständlichen Bildern ausgeht. Wenn auch so die Einzelheiten nicht quantitativ zu erfassen sind, so läßt sich mit den „Überlappungen der Amplitudenfelder der Schwingungen" in einer für den Chemiker durchaus anschaulichen Art das Zustandekommen der Bindung überhaupt und darüberhinaus die Einzelheiten wie Doppelbindung, Valenzwinkelung, mesomere Zustände beschreiben.

Dieses kleine Büchlein sollte auf dem Arbeitstisch eines jeden Chemikers liegen. Der Verlag sorgte für rasches Erscheinen und sorgfältige Ausführung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Changements de Phases (Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung in festen und flüssigen Phasen). Comptes Rendus de la deuxième Réunion Annuelle tenue en commun avec la Commission de Thermodynamique de l'Union Internationale de Physique, Paris, 2-7 Juin 1952. X, 488 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Paris 1952, Société de Chimie Physique) Preis: geb. ffr. 3750,—.

Diese Sammlung von 65 Vorträgen umfaßt sowohl experimentelle wie theoretische Beiträge, die alle der Aufklärung des molekularen Mechanismus der verschiedenen Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung in festen und flüssigen Phasen gewidmet sind. Die Vorträge geben ein eindrucksvolles Bild von dem weiten Umfang dieser Erscheinungen, angefangen von den kritischen Erscheinungen in reinen Flüssigkeiten und Lösungen bis zu den Umwandlungen in amorphen Festkörpern und Oberflächenschichten.

Die Vorträge zerfallen in 11 Gruppen. Die erste behandelt die thermodynamisch-statistischen Prinzipien des Kondensationprozesses, die zweite theoretische und experimentelle Arbeiten über die kritischen Erscheinungen in ein- und zwei-Komponenten-

Systemen, wie das Verhalten der Grenzflächenspannung, der Opaleszenz, das Verhalten der Ultraschallabsorption und der spezifischen Wärme, den Einfluß der Gravitation usw.

Die nächsten 6 Vorträge behandeln das Phasengleichgewicht in Lösungen und die vierte Gruppe mit 5 Vorträgen die Eigenschaften von Lösungen von Hochpolymeren und Kolloiden. Mehr als die Hälfte der Vorträge beschäftigt sich mit dem festen Zustande. Dabei werden nacheinander behandelt: Die Theorie der kooperativen Erscheinungen, Polymorphie und Rotationsumwandlungen, ferromagnetische und ferroelektrische Erscheinungen, sowie der Schmelzprozeß (allgemeine Betrachtungen, Messungen an Helium, Schmelzmechanismus beim Phenanthren, Kompressibilität von Eis und festem Benzol am Schmelzpunkt, Änderung der dielektrischen Eigenschaften von Alkoholen). Die nächste Gruppe von 5 Vorträgen ist den Umwandlungen in amorphen Körpern gewidmet (sog. Umwandlung zweiter Ordnung in Hochpolymeren, Umwandlung in unterkühlten Flüssigkeiten, Kaltverstreckung von Hochpolymeren). Die letzte Gruppe von 6 Beiträgen behandelt Phasenumwandlungen in Oberflächenschichten (Struktur der Oberfläche von Aktivkohle und Silikagel, Umwandlungen und Entmischungen in Oberflächenschichten).

Insgesamt bietet diese Sammlung für alle, die an Fragen des Verhaltens kondensierter Systeme in der Nähe von Umwandlungspunkten, überhaupt an Übergängen zwischen Ordnung und Unordnung irgendwelcher Art interessiert sind, eine wertvolle, außerordentlich anregende und reizvolle Lektüre.

H. A. Stuart (Mainz)

Solubilization and Related Phenomena (Solubilisation und verwandte Erscheinungen). Von M. E. L. McBain und E. Hutchinson-Stanford, Calif. XV, 259 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1955, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 7,—.

In diesem Buch wird das bisher weitgehend von der Empirie beherrschte Gebiet der Solubilisation zusammenfassend und unter Herausarbeitung der theoretischen Grundlagen dargestellt. Nach einem historischen Überblick wird zunächst als Vorbereitung für die später ausgeführten theoretischen Anschauungen über die Solubilisation eine formale Analogie zwischen Solubilisation und Sorption hergestellt. Es folgt eine kurze Abhandlung über die Thermodynamik der Lösungen, angewandt auf Kolloidelektrolyte. Das nächste Kapitel nimmt fast die Hälfte des Buches ein. Es enthält eine systematische Darstellung des bekannt gewordenen experimentellen Materials über die Solubilisation. Bei der Diskussion des Einflusses der Art und Eigenschaften des Solubilisats auf die von einer gegebenen Kolloidelektrolytlösung solubilisierte Menge wird die zu Anfang demonstrierte Analogie zwischen Solubilisation und Sorption angewendet, indem gezeigt wird, daß man die experimentellen Befunde am besten deuten kann, wenn man die Solubilisation als eine Verteilung zwischen dem Innern der als gesonderte Phase betrachteten Mizellen und der wäßrigen Phase auffaßt. Demnach ist das Verhältnis der Konzentrationen des Solubilisats in den beiden Phasen charakteristisch und nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, das Verhältnis der molaren Mengen von Solubilisat und Kolloidelektrolyt. Anschließend wird der Mechanismus der Solubilisation behandelt, wobei insbesondere alle vorgeschlagenen Modelle für Mizellen ohne und mit Solubilisat besprochen werden. Weiterhin werden die Begriffe „cosolvency", „blending" und Hydrotropie untereinander und gegen die Solubilisation abgegrenzt, soweit das überhaupt möglich ist. Die Rolle der Solubilisation in physiologischen Prozessen sowie technische Anwendungen der Solubilisation werden an Hand von Beispielen besprochen.

Im Anhang wird noch eine gedrängte Darstellung der Theorie der Lichtstreuung mit Anwendung auf Kolloidelektrolytlösungen, sowie ein kurzes Kapitel über Solubilisation in Polyseifen angeschlossen.

Berücksichtigt man, daß es sich hier um ein Gebiet handelt, über das eine Fülle von experimentellen Arbeiten vorliegt, deren Ergebnisse sich aber meistens nur schwer miteinander in Beziehung setzen lassen, so muß dieses Werk, das ein einigermaßen geschlossenes Bild vermittelt und die Theorie nicht zu kurz kommen läßt, als sehr verdienstvoll bezeichnet werden. Die Ausstattung ist so gut, wie man das bei amerikanischen Büchern gewohnt ist.

H. Lange (Düsseldorf)

Über einen für Schwermetalle selektiven Ionenaustauscher. Von E. Jenckel-Aachen. (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 133) 32 Seiten. (Köln 1955, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 9,50.

Die Änderung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Kunststoffe durch Warmrecken. Von K. Krekeler und H. Peukert-Köln. (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 135) 32 Seiten. (Köln 1955, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 11,10.

Diese Forschungsberichte, herausgegeben durch Ministerialdirektor Prof. Leo Brand im Auftrage des Ministerpräsidenten von Rheinland-Westfalen, Karl Arnold, umfassen z. Z. schon ca. 150 Hefte. Sie betreffen vornehmlich technische und wirtschaftlich interessante Fragestellungen und sind von den Bearbeitern selbst verfaßt. Dabei sind es hauptsächlich Arbeiten aus dem Raum Nordrhein-Westfalen. Die Wiedergabe liegt als eine Art Photodruck eines Schreibmaschinenskriptums vor und enthält Tabellen und Kurven.

Es sei hier erwähnt, daß auch eine zweite Reihe: Veröffentlichungen der Arbeitsgemeinschaft für Forschungen des Landes Nordrhein-Westfalen, von gleicher Stelle herausgegeben, existiert, in der allgemeinere Themen neben den technischen, allgemein naturwissenschaftliche, geisteswissenschaftliche, juristische, medizinische, historische von namhaften Autoren, wiederum besonders aus dem Raum Nordrhein-Westfalen, abgehandelt werden.

In dem Heft Nr. 133 wird über Entwicklungsarbeiten eines synthetischen für Schwermetallionen selektiven Austauschers auf der Basis von Anthranil-Säure und 8-oxy-Chinolin berichtet. Eingangs sind die allgemeinen Prinzipien dargelegt, anschließend wird über die Versuche zur Polymerisation und über die Eigenschaften der erhaltenen Produkte berichtet.

Im Heft 135 handelt es sich um einen Bericht über Versuche, inwieweit sich mechanische Eigenschaften thermoplastischer Kunststoffe, insbesonders von Polyvinylchlorid und Plexiglas durch Warmreckung ändern. Es werden nach bekannter Methode die eingefrorenen Spannungen durch Aufnahmen im polarisierten Licht aufgezeigt, die Änderungen der Spannungs-Dehnungs-Diagramme, der Bruchfestigkeit und der Dehnung gemessen, sowie an Hand von Bruchbildern das mit steigender Reckung veränderte

Verhalten untersucht. Alles dies steht unter dem Gesichtspunkt technischer Anwendung.

Aus dem Literaturverzeichnis geht nicht hervor, daß gerade auf diesem Gebiet für andere Stoffe, vor allem für das Polystyrol, aber auch für Plexiglas und PC schon zahlreiche Untersuchungen vorliegen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Von L. Kofler und A. Kofler unter Mitarbeit von M. Brandstätter-Innsbruck. XI, 608 Seiten mit 247 Abbildungen und 16 Tabellen (Weinheim 1954, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 39,80.

Das Buch von L. und A. Kofler richtet sich in erster Linie an den an der Struktur des festen Zustandes und analytisch interessierten Leser. Chemiker, Physiker, Pharmazeuten und Mineralogen werden das Buch wohl deshalb mit großem Gewinn lesen, weil es an Hand einer großen Zahl geeigneter Substanzen eine Fülle von Stoffeigenschaften behandelt, die vom theoretischen Standpunkt aus wertvoll und für viele analytische Fragestellungen nützlich sind.

So wird z. B. auf etwa 20 Seiten der vielgestaltige Komplex der Polymorphie in Beziehung zur Mikro-Thermoanalyse abgehandelt und auf wenigen Seiten das zum Verständnis der Isomorphie, Isodimorphie und Isopolymorphie Notwendige kurz und klar erläutert. Ein Kapitel von 10 Seiten ist der Besprechung kristallographischer Grundtatsachen gewidmet. An einem reichen Material werden die vielfältigen und manchmal sehr verwickelten Umwandlungen und Wechselwirkungen der verschiedenen Phasen im Einstoff-, Zweistoff- und Dreistoffsystem dargelegt. Dabei sind die theoretischen Kapitel in weiser Mäßigung nur soweit ausgeführt, als es zum Verständnis der beschriebenen Beispiele notwendig ist; denn das Buch wendet sich in erster Linie an den Praktiker, der an Hand eines bis in die letzten Einzelheiten in einem lebendigen Stil beschriebenen Tatsachenmaterials in die manchmal doch recht komplizierte Materie eingeführt wird. Zunächst macht er ihn mit dem apparativen Fortschritt bekannt: durch die Entwicklung eines Kühltisches und eines Hochtemperaturblocks sind heute Messungen im Bereich von —55 bis 750° möglich. Auch die Kofler-Heizbank hat als wertvolles und vielfältig verwendbares Hilfsgerät eine weitere Verfeinerung erfahren.

Diese Vervollkommnung wirkt sich sichtbar fruchtbar auf die der Koflertechnik zugänglichen analytischen Fragestellungen aus: Außer der exakten Bestimmung der Schmelz-, Sublimations-, Siede-, Umwandlungs- und eutektischer Punkte, sowie der Bestimmung der Lichtbrechung von Schmelzen sind jetzt auch Angaben über die kritische Temperatur, die kritische Mischungstemperatur und über das Molekulargewicht leicht zu erhalten. Es ist erstaunlich, mit welch geringem Aufwand an Material und Zeit durch Anwendung der Kontaktmethode in Kombination mit der Glaspulvermethode Stoffgemische in ihrer Zusammensetzung erkannt werden können. Die Autoren haben insbesondere durch die bevorzugte Einbeziehung des thermischen Verhaltens von Arzneimitteln — allein und im Gemisch — ein Gebiet erschlossen, das bisher der analytischen Chemie nur schwierig zugänglich war. Dieser Fortschritt, sowie der von M. Brandstätter u. Mitarb. bearbeitete „Arbeitsgang zur Identifizierung anorganischer Verbindungen" wird wohl in besonderem Maße den Beifall des analytisch interessierten Pharmazeuten finden.

Als besonderer Vorzug des Buches ist die intime Vertrautheit der Autoren mit dem dargebotenen Stoff zu bewerten, die in der Angabe zahlreicher praktischer Hinweise und Kniffe und in der erfahrenen Auswahl einer großen Zahl von Übungsbeispielen ihren Ausdruck findet.

Als weiteres Kernstück der „Thermo-Mikro-Methoden" ist die Identifizierungstabelle anzusprechen, die jetzt etwa 1200 Substanzen umfaßt. In der Absicht, die Tabelle stetig zu erweitern, richten die Autoren die Bitte um Zusendung neuer Substanzen an alle Laboratorien der Hochschulen und Industrie. — Jeder Fachgenosse weiß, wie eng die Erarbeitung neuer Erkenntnisse mit der Entwicklung neuer Analytischer Methoden verknüpft sein kann. In den „Thermo-Mikro-Methoden" wird dem an analytischen Problemen interessierten Forscher ein Buch in die Hand gegeben, welches ihm in vielen Fällen von größtem Nutzen sein wird.

L. Horner (Mainz)

Anorganische Chemie. Von U. Hofmann-Darmstadt und W. Rüdorff-Tübingen. 15. Auflage. XI, 864 Seiten mit 116 Abbildungen und 5 Spektraltafeln (Braunschweig 1955, Friedr. Vieweg & Sohn). Preis: geb DM 25,—.

Die Besprechung der 15. Aufl. eines wissenschaftlichen Lehrbuches kann wohl nicht mehr in erster Linie dessen Charakter und Inhalt gelten, zumal wenn dieses Buch seine Bewährung als Einführung, Lehrbuch und Nachschlagewerk im Bereich der anorganischen Chemie und ihrer Grenzgebiete nun schon seit über 30 Jahren unter Beweis gestellt hat. Der Ref. empfindet jedenfalls eine starke persönliche Gefühlsbeteiligung, wenn er hier öffentlich ein Buch zu beurteilen sich bemüht, welches ihm selbst einer der getreuesten und liebsten Begleiter auf dem Berufswege, vom ersten akademischen Semester an bis heute, geblieben ist. So mag der allgemeine Hinweis hier am Anfang stehen, daß es den Autoren der vorliegenden Auflage vorzüglich gelungen ist, das Köstlichste am Erbe K. A. Hofmanns zu bewahren, nämlich „die anorganische Chemie als eine Experimentalwissenschaft lebendig darzustellen". Dazu werden auch in der neuesten Auflage nur rund 800 Seiten benötigt.

Die Veränderungen gegenüber der vorangehenden Auflage sind nicht umfangreich. Als Verbesserungen sind sie bestens willkommen. So findet man u. a. auf den neuesten Stand gebracht die Chemie der Polyschwefelwasserstoffe (Sulfane), die Konstitution der Phosphate, Polyphosphate und Metaphosphate; man begegnet Hinweisen auf Hydrogensilikate, auf die Boroxolstruktur der Metaborate, auf „anomale" Oxydationsstufen von Cr, Mn und Fe, wie sie durch die anorganische Festkörperchemie entdeckt wurden; man wird mit BF_3 als nichtwäßrigem Lösungsmittel und mit dem gesicherten Stand auf den Gebieten der Hydride, der Carbonyle, der Nitrosyl- und Nitrylverbindungen bekannt gemacht, um nur einige Punkte zu erwähnen.

Umarbeitungen haben offenbar auch den Abschnitt über Komplexe noch klarer gestaltet.

Als offen gebliebene Wünsche hat der Ref. kaum bedeutende zu nennen: Manche Abbildungen erscheinen antiquiert und bezüglich des gerade dargestellten Apparates nicht aufs wesentliche beschränkt. Als kleiner Schönheitsfehler sollte die Oxydationsstufe 5 bei Praseodym jetzt lieber gestrichen werden. Sehr vorteilhaft wäre es ferner, wenn der bereits in der

vorangehenden Auflage eingeführte vorzügliche Brauch, zu den Forschernamen im Text auch Jahreszahlen (in Klammern) hinzuzufügen, vollständiger als bisher durchgeführt würde. Auch die Einführung und Beschreibung des Begriffes der semipolaren Bindung bedarf vielleicht noch einer Umkristallisation zu letzter Klarheit.

Andererseits liest man mit Interesse und Beifall neue Seitenüberschriften wie „Bindigkeit", „Oxydationszahl", „Oxydationsstufe" und freut sich der wohltuend elastischen Art, mit der ohne Bilderstürmerei alle Aussagen über chemische Bindung dem soeben errungenen Stande (Seel) angepaßt sind.

So wird „der Hofmann" wie bisher alte Freunde erhalten und stets neue erwerben.

G. Brauer (Freiburg i. Br.)

Biochemische Grundlagen der Lebensmittelfrischhaltung (Handbuch der Kältetechnik, Band 9) Bearbeitet von M. Bier-New York, W. Diemair-Frankfurt a. M., H. Kühlwein-Karlsruhe, F. F. Nord-New York, K. Paech-Tübingen, G. Steiner-Heidelberg und J. E. Wolf-Karlsruhe. XII, 519 Seiten mit 128 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 96,—.

Die Frischhaltung von Lebensmitteln bildet eines der wichtigsten Anwendungsgebiete der Kältetechnik. Daher ist der 9. Band des groß angelegten Handbuches auch für den Chemiker, insbesondere den Kolloid-Chemiker von besonderem Interesse. F. F. Nord und M. Bier, New York, bringen ein besonderes Kapitel „Kolloidtechnische Grundlagen der Lebensmittelfrischhaltung". Nach einer systematischen Einteilung der Eiweißkörper und ihrer Klassifizierung als hochpolymere Verbindungen und als amphotere Elektrolyte wird eine Methodik der kolloidchemischen Untersuchungen gegeben. Diffusion und Brown'sche Bewegung, elektrische Potentiale und Elektrophorese, das Donnan'sche Gleichgewicht, der osmotische Druck, Sedimentation und Ultrazentrifuge, die Lichtstreuungsmethode der Molekulargewichtsbestimmung, die Viskosität der Kolloidlösungen von Eiweißkörpern und Eiweißmodellen werden in kurzen, kennzeichnenden Worten behandelt. Es folgt ein weiterer Abschnitt über die Struktur der Eiweißkörper, über die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, über die Aggregation und Desaggregation der Eiweißkörper, über Mizellen und Makromoleküle und über die Kolloidchemie der Zellen und Gewebe, über Protoplasmamembran und Permeabilität, über die Funktion des Protoplasmas und schließlich ein großes Kapitel über kolloidchemische Betrachtungen zum Gefrierprozeß in Nahrungsmitteln. Die Ausführungen, die auf hohem Niveau stehen, sind für jeden, der sich mit den in Rede stehenden Problemen zu befassen hat, von höchstem Interesse, ganz besonders auch für deutsche Leser, da die Verfasser vorzugsweise die amerikanische Literatur berücksichtigen.

Abgesehen von diesen grundlegenden Kapiteln über die kolloidchemischen Grundlagen der Lebensmittelfrischhaltung sind auch die weiteren Hauptabschnitte für den Chemiker von größtem Interesse; ich verweise auf den Beitrag von W. Diemair „Chemische Grundlagen der Lebensmittelfrischhaltung", und die Beiträge von Paech, Steiner und Wolf über die biologischen Grundlagen der Frischhaltung pflanzlicher und tierischer Lebensmittel sowie die ernährungsphysiologischen Grundlagen.

J. Reitstötter (München)

Michael Tswett's erste chromatographische Schrift. Von G. Hesse-Erlangen und H. Weil-London. (Woelm-Mitteilungen AL 8) 37 Seiten. (Firmenpublikation: Eschwege 1954, M. Woelm) Ohne Preisangabe.

Die Broschüre enthält die wörtliche Wiedergabe der ersten Mitteilung von M. S. Tswett: „Über eine neue Kategorie von Adsorptionserscheinungen und ihre Anwendung in der biochemischen Analyse", vorgetragen am 21. März 1903 vor der Biologischen Sektion der Warschauer Naturforschenden Gesellschaft, erschienen in den „Veröffentlichungen der Warschauer Naturforschenden Gesellschaft", XIV. Jahrgang, Biologische Abteilung, Abhandlung Nr. 6 (1903). Die Autoren bringen anschließend einige kurze Erläuterungen zu dieser ersten Abhandlung von Tswett sowie Anmerkungen zur Biographie des Forschers.

Beim Studium dieser ersten Originalarbeit muß man mit Erstaunen feststellen, daß Darstellung und praktische Beschreibung der Versuchsdurchführung in dieser Schrift so klar formuliert sind, daß sie auch heute noch als eine ausgezeichnete Einführung in das Wesen und die Ausführung chromatographischer Adsorptionsanalysen gelten kann. Da die Arbeit im Original nur schwer zugänglich ist, wird der Interessent es dankbar begrüßen, daß er sie in Form der von der Firma Woelm herausgebrachten kleinen Broschüre nunmehr jederzeit als Literaturstelle heranziehen kann.

H. Erbring (Köln)

The Determination of Crystal Structures (Kristallstrukturbestimmung). Von H. Lipson-Manchester und W. Cochran-Cambridge. IX, 345 Seiten mit 304 Abbildungen (London 1953, G. Bell & Sohns, L.). Preis: geb. 50 s.

Dieses Buch stellt den 3. Teil der von L. Bragg herausgegebenen Serie über „den kristallinen Zustand" dar (Teil I: Sir Bragg, A general Survey, Teil II: R. W. James, The optical principles of the diffraction of X-rays). Es behandelt die Fragen der Kristallstrukturbestimmung von dem Augenblick an, in dem die eigentliche experimentelle Arbeit abgeschlossen ist, Fragen, zu denen die Verff. selbst so hervorragende theoretische und experimentelle Beiträge geleistet haben. Das Werk erfreut sich offenbar bereits weitester Anerkennung auf Grund der ausgezeichneten klaren und kritischen, dabei gegenüber den bisherigen vielfach abweichenden und eigenwilligen Darstellung der verschiedenen Methoden, ihrer Zuverlässigkeit bezüglich der Endergebnisse und ihrer Bedingtheit durch die Genauigkeit der experimentellen Messungen. Die zuverlässige Berichterstattung reicht bis an die Tage des Erscheinens heran. In sehr glücklicher und geschickter Weise werden dabei die Prinzipien der einzelnen Arbeitsgänge überall durch zahlenmäßige Vorführung von Beispielen, zum Teil in Wiederholung des gleichen Beispiels in verschiedenen Abschnitten, ergänzt.

Nach einem sehr kurzen Überblick der Beugungstheorie (Kap. I) erfolgt in den Kapiteln II bis IV die kritische Besprechung gängiger Berechnungsmethoden wie auch jüngster Verfeinerungen: Symmetriebetrachtungen und Raumgruppenbestimmungen auf Grund von Auslöschungskriterien und statistischer Methoden; Berechnung von Strukturfaktoren $F(hkl)$, spezielle Formeln, Atomstreufaktoren, zweidimensionale Bragg-Lipson-Kurven; Entwicklung von Fourierreihen: allgemeine Formel der räumlichen Elektronendichte, spezielle Formeln auf Grund von Symmetrie, allgemeine Grundlagen

der ein-, zwei- und dreidimensionalen Fouriersynthese, Rechenhilfsmittel für die Synthesen (Beevers-Lipson-Streifen u. a., Lochkartenmaschinen).

Eindringlich und erschöpfend erfolgt im Kap. V die den Verff. besonders am Herzen liegende Diskussion der „trial-and-error"-Methoden zur Parameterbestimmung der Kristallstrukturen, wiederum an Beispielen demonstriert, deren erstes zunächst meist ein einfacheres ist, während das zweite schwierigere dem Bereich eines aktuellen Forschungsproblems entnommen ist (Ausnutzung von sterischen, auf der Grundlage der Kristallchemie ruhenden Überlegungen, von Kenntnissen morphologischer und physikalischer Eigenschaften, Intensitätsberechnungen und direkte Strukturbestimmung in einfachen Fällen, indirekte Lösungsmethoden für vielparametrige Strukturen, Bedeutung absoluter Intensitätsmessungen).

Kap. VI ist der Anwendung der Patterson-Funktion $(F)^2$ in der sog. Patterson-Synthese, die Verff. als die derzeit ergiebigste Grundlage ansehen, gewidmet: Allgemeine Einführung; Beziehung von Kristallraum und Pattersonraum und physikalische Interpretation führen auf Harkerschnitte und Buergers Implikationsdiagramme, ihre Abwandlungen und Erweiterungen, Zuspitzung der Maxima, Differenzenmethode. In den praktischen Beispielen wird u. a. die Benutzung der Methode der schweren Atome, von Superpositionsmethoden, kristallchemisch erarbeiteter Atomabstände verarbeitet.

Die Bestimmung des Phasenwinkels bzw. (bei Anwesenheit eines Symmetriezentrums) des Vorzeichens aller $F(hkl)$-Werte bildet die Grundvoraussetzung zur Ausführung einer Fouriersynthese. So behandelt dann Kap. VII zunächst einige indirekte Methoden der Bestimmung, Einführung schwerer Atome, Methode des isomorphen Ersatzes, stets wiederum mit Beispielen; es folgt die Aussprache über die etwas schwierige Verwendung der Fouriertransformierten G (der räumlichen Elektronendichte) im Fourierraum = reziprokem Raum mit Gewicht, besonders nützlich für Strukturen mit Atomsorten sehr ähnlichen Gewichts und dort, wo die Stereochemie des molekularen Gitterbausteins bekannt ist. Rechenarbeit kann hier durch optische Ableitung vermieden werden, wobei Gelegenheit ist, darauf hinzuweisen, daß auch in den bisherigen Kapiteln schon mehrfach auf die interessanten von Bragg eingeführten optischen Methoden der Fouriersynthese („Röntgenstrahlenmikroskop", „Fliegenauge") mit Vorführung von Beispielen Bezug genommen war.

Die noch in weiterer Entwicklung begriffenen „direkten" Methoden der Verfeinerung der Atomkoordinaten werden in ihrer Anwendbarkeit in Kap. VIII von ihren noch unergiebigen Anfängen an über die Methode des „steilsten Abfalls", Harker-Kasper-Ungleichungen, bis zur „unitären Strukturamplitude", Sayres Gleichung besprochen und Vergleichen unterzogen.

Nachdem schon am Ende des V. Kapitels eine kurze Diskussion der Frage nach der Korrektheit und Genauigkeit eines Strukturvorschlages einschl. der Fragestellung der homometrischen Strukturen in einem fast überraschend optimistischen Sinn zunächst abgeschlossen wurde, beschäftigt sich schließlich Kap. IX mit speziellen Methoden der Verfeinerung von „trial"-Strukturen (Differentialsynthese von Booth, Methode der kleinsten Quadrate, die des „steilsten Abfalls") und einer Diskussion der schließlich im Endergebnis zu erwartenden Fehler.

Ein Anhang von 14 Seiten enthält verschiedene Tabellen, Umrechnungstafeln und Hinweise bezüglich Rechenmaschinen.

Dieses übrigens recht preiswerte und gut ausgestattete Werk sollte auch im deutschen Sprachkreis in keiner einschlägigen Bibliothek fehlen. Es wird sicherlich gern in gleicher Weise vom Anfänger und vom Forscher zu Rate gezogen werden.

H. Seifert (Münster)

Grundzüge der Physik, Band II: Elektrizitätslehre, Optik, Atomistik. Von Fr. Wolf-Karlsruhe. XII, 565 Seiten mit 450 Abbildungen und 42 Tabellen. (Karlsruhe 1954, Verlag G. Braun). Preis: geb. DM 28,—.

Fünf Jahre nach Erscheinen des Bandes I (Mechanik-Akustik-Wärmelehre) folgte nunmehr der abschließende Band II des Physiklehrbuches, der sich rein äußerlich durch friedensmäßige Papiergüte angenehm vom ersten Band abhebt. Die so lange verzögerte Drucklegung war, wie das Vorwort betont, endlich durch die Unterstützung einer Reihe namhafter Kollegen und Förderer aus Kreisen der Hochschule, der Industrie und des öffentlichen Lebens ermöglicht worden.

Das Werk soll, wie bereits bei der Besprechung des ersten Bandes bemerkt wurde, insbesondere dem angehenden Physiker und den Studierenden anderer naturwissenschaftlich-technischer Fächer als Einführung in das Gesamtgebiet der Physik dienen und stellt eine überarbeitete Fassung der Vorlesung über Experimentalphysik des Autors an der Technischen Hochschule Karlsruhe dar.

Der zweite Band dringt tiefer als der erste Band in die Materie ein und gibt so auch dem anspruchsvolleren Leser einen Überblick über die darin behandelten Gebiete, die in erster Linie im Rahmen der modernen Forschung liegen.

So beschäftigt sich das Kapitel Elektrizitätslehre neben der Einführung in die Grundlagen der Elektrostatik und Elektrodynamik auch mit Fragen der modernen Leitungstheorien in Vakuum, Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern, ohne dabei allerdings die Behandlung der Kristalldioden, Transistoren usw. namentlich im einzelnen bereits mit einzubeziehen. Die einzelnen Maßsysteme werden einander gegenübergestellt, und die quantitativen Zusammenhänge sind erfreulicherweise überall konsequent und übersichtlich herausgestellt in der Form von Größengleichungen wiedergegeben.

Die Optik führt über die geometrische Optik und Wellentheorie zu den Strahlungsgesetzen und behandelt kurz auch die Probleme der Lumineszenz und Phosphoreszenz.

Der abschließende Teil über Atomistik beschreibt den Aufbau der Atome, die Struktur und Eigenschaften der einzelnen Elementarbausteine, die Kernspaltung und Ultrastrahlung, sowie Fragen der zusammengesetzten Materie.

Die Gesamtdarstellung ist flüssig und übersichtlich, und das Buch kann als allgemeine Einführung in die besprochenen Gebiete der Physik empfohlen werden.

J. Wolf (München)

Siebenstellige Tafeln der elementaren transzendenten Funktionen. Von Fr. Lösch. VIII, 335 Seiten, (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 49,50.

Seit die von K. Hayashi 1926 herausgegebenen Tafeln über Kreis- und Hyperbelfunktionen vergriffen sind, fehlt ein zusammenfassendes mehrstelliges

Werk dieser Art. Die vorstehenden Tafeln enthalten neunstellig die Werte der elementaren transzendenten Funktionen von 10^{-4} bis 10^{-1} und siebenstellig die Werte von 10^{-1} bis 100. Es handelt sich um die Kreisfunktionen, die hyperbolischen Winkelfunktionen, die Umkehrfunktionen arc sin u. arc tg, sowie die Umkehrfunktionen der hyperbolischen Winkelfunktionen, den natürlichen Logarithmus und die Exponentialfunktion nebst reziprokem Wert. Weiter sind zwölfstellig die Werte von $n \cdot \frac{\pi}{2}$ für n von Null bis 100, sowie siebenstellig Winkelfunktionen für $\sin \frac{\pi}{2} x$ usw., $\exp. \frac{\pi}{2} x$, $\sin \frac{\pi}{2} x \exp. \frac{\pi x}{160}$ angegeben.
Eine Tafel betrifft Umwandlung von Bogenmaß in Gradmaß und zurück (zwölfstellig), eine weitere spezielle Zahlenwerte wie $\sqrt{2}, \pi, \sqrt{\pi}, \exp. \pi$ usw. (15 Stellen) und die Bernoullischen Zahlenwerte bis B_{40}, sowie Fakultäten bis 15 nebst Reziproken und Logarithmen davon sowie Binomial-Koeffizienten bis $n = 15$. Die Tafelschritte in den Tafeln wurden so gewählt, daß bei einem Fehler von 1 bis 2 Stellen in der letzten Dezimale linear interpoliert werden kann.

Es ist wichtig, daß hiermit endlich wieder ein siebenstelliges Tafelwerk der wichtigsten Funktionen für Zahlenrechnungen greifbar ist. Der Verlag sorgte für beste Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Wer liefert was? 7. westdeutsche Ausgabe. 838 und 232 Seiten. Abgeschlossen Februar 1955. (Hamburg 1955, Bezugsquellennachweis f. d. Einkauf GmbH.). Ohne DM-Preisangabe (geb. $ 9.80).

Dieses an sich bekannte Informationsbuch enthält vorangestellt viersprachig ein Stichwortverzeichnis (deutsch 96 Seiten, spanisch 42 Seiten, englisch 42 Seiten, französisch 42 Seiten). Die Firmenadressen sind sachlich in 9 Rubriken unterteilt, z. B. „Ernährungswissenschaft", „Behausung und Zubehör", „Forschung und Belehrung" usw.

Über die Nützlichkeit dieses Werkes auch für wissenschaftliche Institutionen ist wohl kein Wort zu verlieren. In jedem Forschungsbetrieb treten häufig Fragen auf, bei welchen Firmen man das oder jenes bestellen kann. Es scheint jedoch, als ob eine Vervollständigung durchaus noch möglich ist. Hierbei ist nicht nur an neueste Entwicklungen gedacht (so fehlt z. B. noch das Wort „Transistor" im Stichwortnachweis) sondern auch allg. an Ergänzungen. Beispielsweise ist die Firma Leitz wohl für Lieferung von Mikroskopen, nicht aber unter Photoapparate angeführt. Die SAF findet sich nur unter dem Stichwort „Gleichrichter" (Selen), nicht aber unter „Photozellen".

Unbeschadet solcher kleiner Wünsche, die bei einem solchen Nachschlagebuch immer auftreten werden, hat sich seine Verwendung für unsere Bestellungen im Labor außerordentlich bewährt. Es sollte nirgends fehlen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstituts Freiberg/Sa. Heft 12. 102 Seiten mit 5 Abbildungen (Freiberg/Sa. 1955, Deutsches Lederinstitut). Ohne Preisangabe.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, System Nr. 60, Kupfer, Teil A, Lieferung 2. XXXII, 755 Seiten mit 235 Abbildungen. (Weinheim 1955, Verlag Chemie GmbH.) Preis: kart. DM 421,—.

Guggenheim, E. A.-Reading: **Boltzmann's Distribution Law.** VIII, 61 Seiten mit 4 Abbildungen (Amsterdam 1955, North-Holland Publishing Company) Preis: geb. hfl. 3.—.

Guinier, A. und G. Fournet-Paris: **Small-Angle Scattering of X-Rays.** Ins Englische übersetzt von Ch. B. Walker und ergänzt von K. L. Yudowitch-Chicago/Ill. XI. 268 Seiten mit 78 Abbildungen (New York und London 1955, John Wiley & Sons, Inc. und Chapmann & Hall, Ltd.) Preis: geb. $ 7.50.

Insley, H. und v. D. Fréchette-Alfred, N. Y.: **Microscopy of Ceramics and Cements including Glasses, Slags and Foundry Sands.** XII, 286 Seiten mit 109 Abbildungen und 17 Tabellen (New York 1955, Academic Press, Inc.) Preis: geb. $ 7.50.

Linser, H.—Linz (Herausgeber): **Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, Band 1: Die physikalischen Grundlagen des lebenden Systems (Atom und Molekül).** VIII, 201 Seiten mit 97 Abbildungen und 25 Tabellen (Wien und Innsbruck 1955, Urban & Schwarzenberg) Preis: kart. DM 37,—.

Masing, G.-Göttingen: **Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung.** 4. Auflage. VI, 153 Seiten mit 140 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag) Preis: kart. DM 12,60.

Mayer, H.-Clausthal: **Physik dünner Schichten, Teil II: Struktur, Elektrische Leitfähigkeit, Magnetische Eigenschaften** (Physik und Technik, Band 4) XIV, 393 Seiten mit 250 Abbildungen (Stuttgart 1955, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH) Preis: geb. DM 78,—.

Medicus-Reuther: **Technisch-chemische Analyse** (Einleitung in die chemische Analyse, Band IV) 6. Auflage, bearbeitet von H. Reuther-Dresden. XII, 231 Seiten mit 57 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1955, Theodor Steinkopff Verlag) Preis: kart. DM 9,—.

Piatti, L.-Winterthur: **Werkstoffe der chemischen Technik** (Grundlagen der chemischen Technik, Band 3). 388 Seiten mit 154 Abbildungen (Aarau und Frankfurt a. M. 1955, H. R. Sauerländer & Co.) Preis: geb. DM 28,—.

Pollermann, M.-Karlsruhe: **Bauelemente der physikalischen Technik.** Entwurf und Aufbau physikalischer Geräte für Forschung und Unterricht. VIII, 276 Seiten mit 1048 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 28,—.

Rothe, H.-Ulm und W. Kleen-München: **Hochvakuum-Elektronenröhren, Band I: Physikalische Grundlagen.** XII, 297 Seiten mit 182 Abbildungen (Frankfurt a. M. 1955, Akademische Verlagsgesellschaft mbH). Preis: geb. DM 32,—.

Schottky, W.-Pretzfeld (Herausgeber): **Halbleiterprobleme, Band I.** VIII, 387 Seiten mit 111 Abbildungen (Braunschweig 1954, Vieweg & Sohn). Preis: geb. DM 28,80.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Journet, G. u. J. Vadon-Paris, **Asquisitions récentes concernant l'hydratation des ions** (Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Ionenhydratation). (Bull. Soc. Chim. France, **1955,** 593). (14½ S.)

Sammelreferat über die in den letzten Jahren herausgebrachten experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Ionenhydratation.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Kast, W.-Köln, **Die Molekel-Struktur der Verbindungen mit kristallin-flüssigen (mesomorphen) Schmelzen.** Angew. Chem. **67,** 592, 1955). (9½ S.)

An einer Anzahl organischer Verbindungen wird das Auftreten kristallin-flüssiger Schmelzen im Zusammenhang mit ihrer Struktur untersucht. Bauform und Wechselwirkungen der Atomgruppen langkettiger Molekeln, die kristallin-flüssige Phasen bedingen, werden an Cholesterin-Verbindungen, Azo- und Azoxy-Körpern und Benzidin-Derivaten diskutiert. Im Anhang wird kurz auf die mesomorphen Strukturen bei hochpolymeren Stoffen eingegangen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Asselineau, J.-Paris, **Sur l'estérification partielle par l'acide palmitique du glucoside de méthyle et du glucose** (Über die partielle Veresterung von Methylglucosid und Glucose durch Palmitinsäure). (Bull. Soc. Chim. France **1955,** 937.) (8 S.)

Darstellung der Palmitoyl 6,-Dipalmitoyl-2,6-, und Dipalmitoyl-3(?)-6 Dα-Methylglucoside und entsprechender Glucoside.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Lynn Farrar, jr., R. und H. A. Smith-Oak Ridge, **The Adsorption of Chlorine Trifluoride on Porous Nickel Fluoride** (Die Adsorption von Chlortriflourid an porösem Nickelfluorid). (J. Am. Chem. Soc. **77,** 4502, 1955). (3½ S.)

Adsorptionsmessungen von Chlortrifluorid im Temperaturbereich von 28.2 bis 180° C und von Stickstoff bei -195° C an einem durch Behandlung mit gasförmigem Chlortrifluorid aus Nickeloxyd hergestellten, sehr feinteiligen Nickelfluorid zeigen einige Anomalien: Auf die rasche physikalische Adsorption folgt bei ClF_3 eine langsame, lang anhaltende weitere Aufnahme des Gases. Die Sorptionsgeschwindigkeit läßt sich durch ein parabolisches Zeitgesetz wiedergeben. Korrigiert man die insgesamt adsorbierte Menge um den langsam adsorbierten Teil, so ergibt sich (Langmuir-Isotherme) ein Oberflächenwert von 32 m²/g. Messungen mit Stickstoff nach der B. E. T.-Methode liefern 26 bis 36 m²/g, je nach Dauer und Temperatur der Entgasung vor der Messung. Die Anomalien werden dadurch erklärt, daß ein ausgedehntes, sehr feines Mikroporensystem angenommen wird, in das das schwere ClF_3 nur sehr langsam eindringen kann und das andererseits bei den für die Stickstoffmessungen verwendeten Präparaten, die einige Zeit an Luft gelegen haben, ganz außerordentlich lange Entgasungszeiten erforderlich macht.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Hüttig, G. F. und E. Härtl-Graz, **Über die Beziehungen zwischen chemischer und sorptiver Affinität.** (Z. Elektrochem. **59,** 370, 1955). (2 S.)

Nach W. Biltz und H. Grimm (Z. anorg. Chem. **145,** 63, 1925) läßt sich die Wärmetönung bei der Bildung von Ammoniakaten salzartiger Metallhalogenide als Differenz der Gitteraufweitungsenergie E_1 und der Anlagerungsenergie E_2 des Ammoniaks an die Ionen darstellen. Die Verff. haben gezeigt, daß sich E_2 als Sorptionswärme von NH_3 an $BaCl_2$ und CaF_2 in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten direkt bestimmen läßt (Berechnungsmethode unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung siehe G. F. Hüttig, Monatsh. Chem. **85,** 1276, 1954). Die Sorptionsisothermen wurden im Bereich monomolekularer Bedeckung aufgenommen und nach Langmuir ausgewertet. Die gemessenen Sorptionswärmen sind 24600 cal an $BaCl_2$ und 29300 cal an CaF_2.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Müller, E. W.-University Park, Pa., USA, **Die Adsorption von Sauerstoff auf Wolfram nach Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop.** (Z. Elektrochem. **59,** 372, 1955). (7 S.)

Neuere, ausführliche Untersuchungen der Adsorption von Sauerstoff an Wolfram werden zusammenfassend behandelt. Die Ausbildung von Adsorptionsschichten (atomar und molekular) in verschiedenen Temperaturbereichen, die verschiedene Beweglichkeit der ersten, atomaren und der folgenden, molekularen Schichten, ihr Abbau durch Verdampfung, Reduktion mit Wasserstoff und Abreißen in sehr starkem Feld werden unter verschiedenen, gut definierten Bedingungen auf dem Bildschirm verfolgt und die Austrittsarbeiten (auch differenziert nach den verschiedenen Kristallflächen) gemessen. Die Möglichkeit des Auftretens von Oxydkristalliten wird diskutiert.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Barot, H. V. u. C. M. Desai-Surat, **Interfacial Tension and Complex Formation. The System $BaCl_2$-Alkalichloride-H_2O** (Grenzflächenspannung und Komplex-Bildung. Das System $BaCl_2$-Alkalichloride-H_2O). (J. Ind. Chem. Soc. **32,** 61, 1955). (1⅓ S.)

Mit steigender Verdünnung der vermischten Salzlösungen von Bariumchlorid und Kalium-, Ammonium- oder Natriumchlorid in Wasser variiert die Zahl der dabei gebildeten Komplexe zwischen Barium- und Alkalichloriden von drei bis sechs oder sieben. Werden sechs oder sieben Komplexe beobachtet, so erhält man offensichtlich eine der möglichen Komplexbildungen mit Natriumchlorid, nicht mit Kalium-, Ammonium- oder Lithiumchlorid. Mit Lithiumchlorid werden nur drei bis sechs Komplexe mit abnehmender Salzkonzentration beobachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Mignolet, J. C. P.-Liege, **Studies in Contact Potentials** (Untersuchungen von Kontaktpotentialen) **I. Determination of the Surface Potential of**

some Films on Tungsten and Mercury by the Condenser Method and a New Form of the Thermionic Method (Bestimmung des Oberflächenpotentials einiger Filme auf Wolfram und Quecksilber mit der Schwingkondensator-Methode und einer neuen Form der Thermoelektronenemissionsmethode). (Recueil **74,** 685, 1955). (15¼ S.)

M. beschreibt zunächst eine neu entwickelte Form der Thermoelektronenemissionsmethode, die auf der Veränderung der Spannungs-Widerstands-Charakteristik einer Diode beruht. Der Widerstand wird mit einer Wechselstrombrücke gemessen. Zellen, die für das Aufdampfen von W geeignet sind, werden beschrieben.

Adsorptionsschichten von H und Xe auf W und von Xe auf Hg wurden mit beiden Methoden untersucht. Die Übereinstimmung ist gut. Die für Schichten von H und N auf W bestimmten Oberflächenpotentiale weichen stark von den Werten ab, die Bosworth und Rideal (Physica **4,** 925, 1937 und J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **79,** 166, 1946) an W-Drähten gemessen hatten.

Die Austrittsarbeit ist für eine Aufdampfschicht, die zwischen 293 und 428° K stabilisiert wurde, ähnlich der für polykristalline Drähte. Sintern erhöht die Austrittsarbeit.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Mignolet, J. C. P.-Liege, **Studies in Contact Potentials** (Untersuchungen von Kontaktpotentialen) **II. The Competitive Adsorption of Hydrogen Atoms and Molecules on Tungsten** (Die konkurrierende Adsorption von Wasserstoffatomen und -molekülen an Wolfram). (Recueil **74,** 701, 1955). (26½ S.)

Messungen des Oberflächenpotentials zeigen, daß die Adsorption von Wasserstoff an Wolfram neben dem negativen Effekt durch atomare Adsorption auch einen positiven Effekt aufweist, der von molekularer Adsorption herrührt und bei Annäherung an die Sättigung merklich in Erscheinung tritt (Messungen bei tiefen Temperaturen). Die Eigenschaften dieser Mischadsorption von Atomen und Molekülen werden theoretisch behandelt. Folgende Schlüsse werden gezogen: Ist Sättigung nahezu erreicht, so vermögen Moleküle Atome zu verdrängen. Bei Sättigung liegen normalerweise keine einfachen stöchiometrischen Verhältnisse vor. Die große Adsorptionswärme der molekularen Adsorption (bis zu 8 kcal/Mol) ist im wesentlichen auf Ladungsverschiebungen zurückzuführen, der Beitrag der Dispersionskräfte tritt demgegenüber zurück.

Die entwickelten Vorstellungen werden auf den Vorgang des katalytischen Wasserstoffaustausches angewandt und stützen den von Rideal vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

Die molekulare Adsorption durch Verdrängung hat eine erhebliche Aktivierungswärme. Effekte, die seither meist als Lösungserscheinungen erklärt wurden, können dieser aktivierten Adsorption zuzuschreiben sein.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Ghosh, B. N.-Calcutta, **Derivation of a New Expression Connecting Surface Conductivity with the True and Apparent Zeta-Potentials of Particles Forming a Diaphragm** (Ableitung eines neuen Ausdrucks, der die Oberflächen-Leitfähigkeit mit den tatsächlichen und scheinbaren Zeta-Potentialen der Teilchen einer Membran verknüpft). (J. Ind. Chem. Soc. **32,** 69, 1955). (2½ S.)

Für eine Membran aus kugelförmigen Teilchen vom Radius r wurde folgender Ausdruck abgeleitet, der die spezifische Oberflächen-Leitfähigkeit p mit den tatsächlichen und den scheinbaren Zeta-Potentialen ζ bzw. ζ_a verknüpft:

$$\frac{\zeta}{\zeta_a} = 1 + \frac{3\,p\,\lambda}{a\,r\,S} \qquad [1]$$

Hierin bedeutet a das Volumenverhältnis zwischen flüssiger und fester Phase in der Membran und S die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit im System. Es konnte gezeigt werden, daß Gleichung (1) ausgedrückt werden kann durch

$$\zeta/\zeta_a = 1 + \frac{a}{S}\,(k_p - S)$$

worin k_p die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit innerhalb der Poren der Membran bedeutet. Ferner ergab sich, daß andere Gleichungen, wie

$$\zeta/\zeta_a = 1 + \frac{m}{r} \qquad \text{und} \qquad \zeta/\zeta_a = 1 + \frac{m}{S}$$

wie sie von anderen Autoren benützt werden, aus Gleichung (1) abzuleiten sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bierman, A.-New York, **Electrostatic Forces Between Nonidentical Colloidal Particles** (Elektrostatische Kräfte zwischen nichtidentischen kolloiden Teilchen). (J. Coll. Sci. **10,** 231, 1955) (15 S.)

Bei der Ausdehnung der Theorie von Verwey und Overbeek auf nichtidentische Partikel ist es notwendig, ein von der Wechselwirkung abhängiges Grenzflächenpotential P_o einzuführen. In einer Entfernung von einigen 100 Å können dann anziehende Kräfte zwischen nicht identischen Platten auftreten. Dies soll u. a. dazu führen, daß in einer Mischung kolloider Partikel die nichtidentischen ausfallen, während die identischen in Lösung bleiben.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Packter, A.-London, **The Effect of Crystallinity on Rhythmic Precipitation** (Einfluß der Kristallform auf die rhythmische Fällung). (J. Chem. Soc. 1180, 1955). (3½ S.)

Die zweidimensionale Fällung von unlöslichen Metallsalzen wurde auf Zellulose-Filtrierpapier verfolgt, und verschiedene Methoden zur Verbesserung der Kristallisation von gallertartigen Niederschlägen wurden geprüft; Verbesserungen in dieser Richtung führen zu Gleichmäßigkeit in der Fällung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Gunn, R.-Washington, **The Statistical Electrification of Aerosols by Ionic Diffusion** (Die statistische Elektrisierung von Aerosolen durch Ionen-Diffusion). (J. Coll. Sci. **10,** 107, 1955). (13 S.)

Die Zahl der Elementarladungen auf Teilchen einer beliebig geladenen Wolke wurde bei 250 Tröpfchen beobachtet, wobei sich statistische Verteilung einstellte; positive und negative Ladungen waren gleichmäßig verteilt, wobei die elektrische Ladung auf manchen Teilchen 20 Einheiten betrug. Die Ergebnisse stimmen gut mit der Theorie der statistischen Ladungsverteilung überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pfefferkorn, G.-Münster i. W., **Ein neues Verfahren zur elektronenmikroskopischen Aerosoluntersuchung** (Z. Aerosolforschg. **4,** 97, 1955). (9 S.)

Der Verfasser beschreibt ein Verfahren, um Aerosolteilchen (sowohl Tröpfchen wie auch feste Teilchen) an feinsten Nadeln submikroskopischer Dimension abzufangen. Die Nadeln werden durch Oxydation von Kupfer erhalten und wachsen in das Innere des Loches einer Trägerfolie für elektronenmikroskopische Untersuchungen. Die Aerosolteilchen werden von den einkristallinen Oxydnadeln (Dicke 0,1 μ, Länge einige μ) schon an winzigen Berührungsstellen durch Adsorptionskräfte festgehalten. Diese Methode verhindert eine Formänderung der Teilchen bei der Abscheidung und erlaubt eine qualitative Aussage über ihre Größe, Form und Aggregatbildung.

H. W. Georgii (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Erikson, J.A. und E.C. Lingafelter-Seattle, Washington, **Primary Salt Effects with some Paraffin-Chain Salt Solutions** (Primäre Salzeffekte mit einigen Paraffinkettensalzlösungen). (J. Colloid Sci. **10,** 71, 1955). (17 S.)

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $S_2O_3^{--} + BrCH_2COO^- \rightarrow Br^- + S_2O_3CH_2COO^{--}$ nimmt zu, wenn die gesamte Ionenstärke in der Lösung erhöht wird. Gibt man ein Paraffinkettensatz hinzu, so hat auch bei Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration die Geschwindigkeitskonstante annähernd den gleichen Wert wie bei Ersatz des Paraffinkettensalzes durch eine stöchiometrisch äquivalente Menge eines vollständig dissoziierenden 1-1-wertigen Salzes. Dies wird damit erklärt, daß sich bei den Paraffinkettensalzmizellen zwei gegenläufige Effekte nahezu kompensieren, nämlich einerseits die Bindung eines Teiles der Gegenionen an die Mizellen, andrerseits die mehrfache Ladung der Mizellen.

H. Lange (Düsseldorf)

Rawlings, F. F. jr. und E. C. Lingafelter-Seattle, Washington, **X-Ray Crystallography of the Sodium n-Alkyl-Sulfates** (Röntgenographische Kristallographie der Natrium-n-Alkylsulfate). (J. Am. Chem. Soc. **77,** 870, 1955). (2⅜ S.)

Na-n-Alkylsulfate (RSO_4Na) mit Kettenlängen von C_6 bis C_{20} und mit verschiedenem Kristallwassergehalt wurden röntgenographisch untersucht. Dabei wurden sechs verschiedene Phasen aufgefunden. Die α-Phase mit ⅛ Mol H_2O ist der α-Phase der Sulfonate RSO_3Na sehr ähnlich, während die anderen Phasen von denen der Sulfonate verschieden sind. Für alle sechs Phasen werden Kristallwassergehalt, Dimensionen des Elementarbereichs und Raumgruppe angegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Matalon, R. u. A. Packter-London, **The Liesegang Phenomenon. I. Sol Protection and Diffusion** (Das Liesegang-Phänomen. I. Sol-Schutz und Diffusion). (J. Coll. Sci. **10,** 46, 1955). (16½ S.)

Von den Theorien des Liesegang-Phänomens stimmt die von Dhar und Chatterjee am besten mit den Resultaten überein. (Vgl. hierzu auch Kolloid-Z. **142,** 109, 1955).

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

von Hippel, P. H. und D. F. Waugh-Cambridge, Mass., **Casein; Monomers and Polymers** (Monomeres und polymeres Kasein). (J. Am. Chem. Soc. **77,** 4311, 1955). (8½ S.)

Das Verhalten von unfraktioniertem, löslichen Kasein bei der Elektrophorese und Sedimentation wird in Abhängigkeit vom p_H, der Temperatur, der Ionenstärke und der Proteinkonzentration untersucht. Bei p_H 12 und 0° C sedimentieren α-Kasein und β-Kasein als Monomere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 13 000 bis 15 000 für α-Kasein und 15 000 bis 25 000 für β-Kasein. Mit abnehmendem p_H tritt zunehmende Aggregation ein, bei p_H 7 ist α-Kasein vollständig polymerisiert, β-Kasein noch monomer. Mit zunehmender Temperatur polymerisiert auch β-Kasein.

Die Ergebnisse von Diffusions- und Viskositätsmessungen lassen auf Ellipsoid-Struktur schließen mit einem Achsenverhältnis von 12. Die Tatsache, daß α-Kasein trotz höherer Ladung leichter polymerisiert als β-Kasein, läßt vermuten, daß für die Aggregation andere als Ladungskräfte verantwortlich sind.

J. Rasper (Frankfurt/M.)

Bernhard, S. A.-Pasadena, Calif, **A Simple Model of Molecular Specifity in Enzyme-Substrate Systems. I. Theory and Applications to the System Acetylcholinesterase-Substrate** (Ein einfaches Modell für die molekulare Spezifität in Enzym-Substrat-Systemen. I. Theorie und ihre Anwendungen auf das System Acetylcholinesterase-Substrat). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1966, 1955). (7 S.)

Das beschriebene Modell gestattet Näherungsberechnungen für die relativen Bindungsenergien von Substraten als Funktion der stereochemischen und elektronischen Konfiguration. Die ausgeführten Rechnungen beruhen auf folgenden Voraussetzungen: (1) Die relativen Geschwindigkeiten bei Enzymkatalysierten Zersetzungen sind die gleichen, wie sie bei der einfachen Katalyse in homogener Lösung festgestellt werden, wenn der Zersetzungsmechanismus ähnlich ist; das Enzym ist deshalb „nicht-spezifisch" für den Zersetzungsprozeß. (2) Die Bindungsenergie ist eine Funktion des Grades der Strukturergänzung zwischen Substrat und Enzym. (3) Die relativen Bindungsenergien der Substrate werden experimentell bestimmt aus dem Parameter K_m ($= [E][S]/[ES]$), worin K_m die Gleichgewichtskonstante bedeutet (d. h. sie werden nicht beeinflußt durch die Zerfallgeschwindigkeit von ES). Berechnungen der Substratspezifität werden beschrieben, die die Wechselwirkung mit der Enzymacetylcholinesterase behandeln. Es wurde festgestellt, daß die wesentlichen Beiträge zur gesamten Bindungsenergie von den Londonschen Dispersionskräften, Ladungswechselwirkungen und einer schwachen chemischen Bindung herrühren. Die beiden ersteren Faktoren werden quantitativ behandelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rosenberg, R. M. u. I. M. Klotz-Evanston, **The Binding of Organic Ions by Proteins. Volume Changes** (Die Bindung organischer Ionen durch Proteine. Volumenänderungen). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 2590, 1955). (4 S.)

Die Volumenänderung bei der Reaktion zwischen Rinderserum-Albumin und Natrium-Dodecylsulfat

wurde durch pyknometrische Messungen aus den offenbaren molaren Volumen von Rinderserum-Albumin, Natrium-Dodecylsulfat und dem Komplex aus beiden Substanzen bestimmt. Für Lösungen, in denen annähernd 13 Dodecylsulfat-Anionen pro Mol Albumin gebunden werden, beträgt die Volumenänderung für gebundenes Anion $6{,}7 \pm 1{,}4$ cm³. Die Ergebnisse wurden mit den Voraussagen verglichen, die sich aus der einfachen elektrostatischen Theorie ergeben. Für die Abweichungen werden mögliche Erklärungen angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klotz, I. M., J. M. Urquhart, T. A. Klotz u. J. Ayers-Evanston, Ill., **Slow Intramolecular Changes in Copper Complexes of Serum Albumin. The Role of Neighbouring Groups in Protein Reactions** (Langsame intramolekulare Änderungen in Kupfer-Komplexen von Serum-Albumin. Die Rolle von benachbarten Gruppen bei Protein-Reaktionen). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1919, 1955). (6½ S.)

Langsame Änderungen in den Spektren und Eigenschaften von Kupfer-Komplexen von Rinderserum-Albumin werden metall-katalysierten Reaktionen einer S-S-Bindung zugeschrieben, die etwa 3,4 Å von der Sulfhydrylgruppe des Proteins entfernt liegt. Von den 10 bis 20 Kupferionen, die in Rinderalbumin (ohne Fällung des Proteins) eingebaut werden können, kann nur ein einziges an der Stelle der speziellen Sulfhydryl-Disulfid-Gruppierung untergebracht werden. Der katalytische Einfluß von Kupfer auf die Disulfid-Spaltung ist nicht auf Metallbindungen zu einer benachbarten Mercapto-Gruppe beschränkt. Bei Experimenten mit Dithio-Bernsteinsäure ergab sich, daß die Gegenwart von zweiwertigen Kupferionen, die bevorzugt von den Carboxylgruppen in der Nachbarschaft der S-S-Brücken gebunden werden, merklich die Hydrolyse der Disulfidbindung unterhalb $p_H = 7$ katalysierte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brand, B. P., D. A. I. Goring u. P. Johnson-Cambridge, **The Attempted Preparation of Monodisperse Seed Globulins** (Versuchte Herstellung von monodispersen Samen-Globulinen). (Trans. Far. Soc. **51,** 872, 1955). (6 S.)

Es wurde die Eignung von Samen-Globulinen als sekundäre Molekulargewichtsstandards für Lichtstreuungsmessungen untersucht, und zwar in der Hauptsache durch Sedimentationsgeschwindigkeits- und Lichtstreuungsmethoden. Bei den gewöhnlichen Herstellungsverfahren tritt neben der Hauptfraktion eine kleine, aber merkliche Menge von schnell sedimentierender Substanz auf, die wahrscheinlich eine aggregierte Form der Hauptkomponente darstellt. Außer bei fraktioniertem Edestin gelang in keinem Falle die völlige Entfernung der schnellen Komponente. So kann deshalb die Verwendung von Samen-Globulinen als Molekulargewichtsstandard nicht empfohlen werden, es sei denn, daß eine Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit gekoppelt ist mit der Ermittlung des Anteiles der schnellen Komponente und damit die Berechnung des notwendigen Korrekturfaktors gestattet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Whitaker, J. R. u. F. E. Deatherage-Columbus, Ohio, **Hydrolysis of Proteins and Dipeptides by Ion-exchange Resin Catalysis** (Hydrolyse von Proteinen und Dipeptiden durch Ionenaustauscherkatalyse). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 3360, 1955). (5½ S.)

Dowex-50, ein Polystyrolsulfonsäure-Ionenaustauscher, erwies sich acht anderen untersuchten Harzen für die Durchführung der Hydrolyse von Glycylglycin überlegen. Dabei zeigte diese Substanz noch größere Spezifität bei der Proteinhydrolyse als 1,081 n-Salzsäure. Bei 104° C wurde die Kinetik der Hydrolyse durch 1,081 n-Salzsäure und durch Dowex-50 für acht Dipeptide verfolgt. In beiden Fällen waren die relativen Geschwindigkeiten gleich, doch Dowex-50 ist 115-mal wirksamer als die äquivalente Menge Salzsäure für die Hydrolyse der meisten Dipeptide. Weiter wurde die Kinetik der Hydrolyse durch Dowex-50 noch bei 5 Dipeptiden über ein weites Temperaturintervall verfolgt. Die Enthalpiewerte verliefen zwischen 20,7 und 22,5 kcal/Mol und die der Entropien von -8,77 bis 14,1 cal/Grad. Mol. Die katalytische Wirksamkeit von Dowex-50 geht zurück auf den merklichen Anstieg der Entropie im Vergleich zu Salzsäure, da keine merklichen Unterschiede zwischen Harz- und durch Säure katalysierten Reaktionen vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Bourdais, J.-Paris, **Réactivité de l'acide acrylique dans les copolymérisations** (Reaktionsfähigkeit der Acrylsäure bei Copolymerisationen). (Bull. Soc. Chim. France, **1955,** 485) (5 S.)

Bei der Copolymerisation von Acrylsäure mit Acrylamid wird die Reaktivität durch die Ionisation der Acrylsäure im Vergleich zum Acrylamid nicht beeinflußt.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Wiloth, F.-Wuppertal, **Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 2. Mitt. Über das Kondensationsgleichgewicht bei Polyamiden, eine Modelluntersuchung.** (Makromol. Chemie **15,** 98, 1955). (8 S.)

Das Gleichgewichtssystem ε-Caprolactam-Poly-ε-Caprolactam-Wasser wird durch den folgenden chem. Formelansatz dargestellt

$$\varepsilon\text{-Caprolactam} + H_2O \rightleftarrows \text{-Aminocapronsäure } (K_1)$$
$$\text{-}NH_2 + \text{-}COOH \rightleftarrows \text{-}NHCO\text{-} + H_2O \quad (K_2)$$

Wie früher gefunden wurde, besitzt das durch diesen Ansatz beschriebene Gleichgewicht bezüglich der Kettenmoleküle eine Normalverteilung der Polymerisationsgrade nach Flory-Schulz. Aus Laktamumsatz und Zahlenmittel des Polymerisationsgrades läßt sich somit die Aminocapronsäure-Konzentration berechnen. Die in der Arbeit beschriebenen Gleichgewichtsuntersuchungen über die Kondensation der Systeme 7-Aminoheptansäure-Wasser und Nylonsalz-Wasser bei 220° ergaben, daß die für die Konstante K_2 aus den gefundenen Polymerisationsgraden berechneten Werte nicht konstant sind. Mit zunehmendem Wassergehalt nehmen die Werte ab. Daraus wird geschlossen, daß die Gleichgewichtskonstante von Aminosäure-Kondensationsgleichgewichten von der Zusammensetzung des Gleichgewichtes abhängig sind und die an Stelle der Konzentrationen zu verwendenden Aktivitäten Funktionen der Gleichgewichtszusammensetzung sind.

A. Giller (Wiesbaden)

Wiloth, F.-Wuppertal, **Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 3. Mitt. Über den Einfluß des Wassers auf die Bildung des Poly-ε-caprolactams.** (Makrom. Chem. **15,** 106, 1955). (8½ S.)

Von Matthes ist die ε-Caprolaktampolymerisation in Gegenwart von Benzoesäure experimentell und theoretisch bereits ausführlich untersucht worden. Bei der Nacharbeitung konnten seine Ergebnisse quantitativ bestätigt werden, die kinetischen Messungen ließen sich dagegen nicht reproduzieren. Es wurde schließlich gefunden, daß die Hauptursache der großen Differenzen zwischen den verschiedenen Meßreihen der schwankende Feuchtigkeitsgehalt des Caprolaktams ist.

Die katalytische Wirksamkeit von Wasser und von Benzoesäure wurde in einer Reihe von Polymerisationsversuchen bei 220° C experimentell getrennt. Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit reinstem, absolut trockenem Caprolaktam: mit Caprolaktam mit 0.21 Mol % Wasser, 1 Mol % Benzoesäure und 0.5 Mol % Benzoesäure zur Ausschaltung des Restwassergehaltes; mit 0.21 Mol % Wasser und 1 Mol % Benzoesäure; mit 1 Mol % Wasser; mit 1 Mol % Wasser und 1 Mol % Benzoesäure.

Die Versuchsergebnisse zeigten, daß reinstes, absolut trockenes ε-Caprolaktam nicht polymerisiert und Benzoesäure trockenes ε-Caprolaktam nicht zur Polymerisation anregt. Es genügen schon katalytische Mengen Wasser, um die Polymerisation in Gang zu bringen und bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zu unterhalten. In Gegenwart von Wasser und Benzoesäure verläuft die Polymerisation schneller als mit der gleichen Menge Wasser allein. Bei Gegenwart von Wasser ist die zeitliche Laktamumsatzfunktion eine Wendepunktskurve, mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Induktionsperiode. Ist zusätzlich Benzoesäure vorhanden, so bleibt der Kurvenverlauf erhalten, die Wendepunktstangente verläuft steiler und die Induktionsperiode wird verkürzt.

Das Wasser erscheint danach nicht als Katalysator, sondern als notwendiger Reaktionsteilnehmer. Die zugesetzte Benzoesäure ist als eigentlicher Katalysator anzusehen. Wenn man das Wasser als Katalysator bezeichnet, dann ist die Benzoesäure als Ko-Katalysator anzusehen.

A. Giller (Wiesbaden)

Henglein, A.-Köln. **Die Reaktion des α, α-Diphenyl-β-pikrylhydrazyls mit langkettigen freien Radikalen, die beim Ultraschallabbau von Polymethacrylsäuremethylester gebildet werden.** (Makromol. Chemie **15,** 188, 1955). (13 S.)

Treten intensive Ultraschallwellen in Lösungen kettenförmiger Makromoleküle ein, so werden die Polymere durch Aufbrechen von Hauptvalenzbindungen abgebaut. Hierbei gibt es drei Reaktionsmöglichkeiten: Die homolytische Spaltung in zwei langkettige Radikale (Gl 1), die heterolytische Spaltung in zwei entgegengesetzt geladene Ionen (Gl. 2) und die Spaltung mit gleichzeitiger Umlagerung in abgesättigte Bruchstücke (Gl. 3). Bei einem Depolymerisationsvorgang werden nur wenige reaktionsfähige Bruchstücke gemäß Gl. 1 und 2 gebildet. Ausführlich beschrieben wird die Reaktion des Polymethacrylsäuremethylesters (PMM), dessen langkettige Bruchstücke mit α, α-Diphenyl-β-pikrylhydrazyl (DPPH) eine spektrophotometrisch leicht nachweisbare Reaktion geben.

DPPH-Lösungen sind violett gefärbt und absorbieren intensiv bei 520 mμ, während die Reaktionsprodukte hier geringe Absorption besitzen.

DPPH-Lösungen in Benzol zeigen bei Beschallung nur einen geringen Verbrauch. Ist außer DPPH ein Polymeres von hohem Polymerisationsgrad (P = 4800) zugegen, so steigt der DPPH-Verbrauch auf das Zehnfache infolge von Reaktionen des DPPH mit den Bruchstücken des Polymeren.

Bei Beschallung in Argon-Atmosphäre wird etwa die Hälfte des DPPH von den beim Abbau der PMM entstandenen freien Radikalen gebunden, wobei die Bruchstücke des PMM in einen der Phenylreste der DPPH eintreten. Das übrige DPPH wird wahrscheinlich durch Reaktionen, an denen das Lösungsmittel beteiligt ist, verbraucht. Im Mittel wurden 1.72 DPPH-Moleküle pro gespaltene Bindung im PMM verbraucht.

In Gegenwart von Luft löst Ultraschall Reaktionsketten aus. Der Sauerstoff greift in die Reaktion ein und es wird mehr DPPH verbraucht, als der Zahl der gebildeten Radikale entspricht.

Die Geschwindigkeit des DPPH-Verbrauchs gilt als Maß für die Depolymerisationsgeschwindigkeit. Bezüglich der Abbaugeschwindigkeit werden zwei Formeln diskutiert:

$$dx/dt = K(P - Pe) \quad \text{(Gl. 11)}$$

$$dx/dt = K \log P/Pe \quad \text{(Gl. 13)}$$

Gl. 11 gilt für kleine, Gl. 13 für große Konzentrationen. Pe ist der Grenzpolymerisationsgrad beim Ultraschallabbau, dessen Existenz nachgewiesen wird. Bei sehr großen Konzentrationen versagen beide Gesetze.

A. Giller (Wiesbaden)

Palit, S. R.-Calcutta, **Cross-Constants in Copolymerization. Part. 1. — On the Occurence of a Minimum in the Rate of Copolymerization** („Kreuzungs"-Konstanten bei der Copolymerisation. Teil 1 — Über das Auftreten eines Minimums der Copolymerisationsgeschwindigkeit). (Trans. Far. Soc. **51,** 1129, 1955). (5 S.)

Bei der Copolymerisation zweier Monomerer zeigt die Bruttogeschwindigkeit ein vom Molverhältnis der Monomeren abhängiges Minimum. Wird der Quotient aus der Bruttogeschwindigkeit und der Konzentration des Monomeren M_2, R_p/M_2, gegen das Molverhältnis M_1/M_2 aufgetragen, so durchläuft die entstehende Kurve beim Monomerenverhältnis r_0 ein Minimum. Es wird eine Gleichung abgeleitet, die es erlaubt, die „Kreuzungs"-Konstante, nämlich den Quotienten aus Abbruchskonstante und dem Quadrat der Wachstumskonstanten, aus dem experimentell gefundenen Wert von r_0 zu berechnen, wenn die Konstanten der beiden Reinpolymerisationen bekannt sind. Desgleichen wird eine Formel zur Berechnung von Φ entwickelt.

Die aufgestellten Gleichungen werden auf die Monomerenpaare: Methylmethacrylat/p-Methoxystyrol und Styrol/p-Methoxystyrol angewandt und experimentell überprüft.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Schiessler, R. W. u. F. C. Whitmore-University Park, Pa., **Properties of High Molecular Weight Hydrocarbons** (Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen hohen Molekular-Gewichtes). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1660, 1955). (4½ S.)

Zur Erforschung des Zusammenhanges zwischen molekularen Bau und physikalischen Eigenschaften werden höher molekulare Kohlenwasserstoffe verschiedener Struktur hergestellt und deren physikalische Daten ermittelt. Untersucht werden Kohlenwasserstoffe mit 8—50 C-Atomen, wobei besonderer Wert auf den Bereich von C_{25} bis C_{30} gelegt wird. Neben den üblichen Darstellungsmethoden werden diverse Methoden zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen erwähnt, da ein sehr hoher Reinheitsgrad (mindestens 95 Mol%) erforderlich ist.

Für je einen Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der n-Paraffine, der verzweigten Paraffine, der nicht kondensierten Aromaten und Cycloparaffine, sowie der kondensierten Aromaten und Cycloparaffine werden die physikalischen Daten angegeben; u. a. Viskosität, Dichte, Fp., Kp., Verdampfungswärme, Molrefraktion und Molvolumen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

b) Analyse

Straubel, H., **Ein neuer Zerstäuber für das Flammenphotometer.** (Z. Aerosolforschg. **4,** 178, 1955). (5½ S.)

Im Gegensatz zu der üblichen Methode der Druckluftzerstäubung arbeitet das von dem Verfasser entwickelte Gerät auf elektrostatischer Grundlage ohne Druckluft. Diese Methode soll die Nachteile der pneumatischen Vernebelung (heterodisperses Tropfenspektrum, Ausfall von Tropfen als Wandkondensat auf dem langen Weg zur Flamme) auf ein Minimum reduzieren. Es genügen bei elektrostatischer Vernebelung geringste Substanzmengen, die praktisch verlustlos der Flamme zugeführt werden.

H. W. Georgii (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Knuth, Ch. J., P. F. Bruins-Brooklyn, **Plastizizers for Poly(Vinyl Chloride) Resins** (Weichmacher für Polyvinylchlorid-Harze). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1572, 1955). (6 S.)

Verschiedene Diester der Itaconsäure, ihre Darstellung und Eigenschaften, werden beschrieben. Eingehend untersucht werden die Weichmachereigenschaften in Bezug auf ein PVC-PVA-Copolymeres, wobei gute Verträglichkeiten und gute Modulwerte erhalten werden.

Bei Behandlung von Itaconsäure-diestern mit primären Aminen entstehen über die entsprechenden Säureamide Ester- und Amid-Lactame. Die Darstellung derartiger Lactame (Derivate des 1-alkyl od. aryl-4-carboxy-2-pyrrolidon) wird beschrieben. Die tabellarisch aufgeführten Prüfwerte zeigen, daß die Amid-Lactame schlechtere Weichmacher sind als die Ester-Lactame. Letztere sind gut verträglich, und ihre Wirksamkeit steigt mit zunehmendem Mol. Gew. der Ester- bzw. N-alkyl-Gruppe.

Itaconsäure-diester können mit Peroxyden polymerisiert werden. Derartige Polymerisate sind ebenfalls als Weichmacher für PVC-Harze zu gebrauchen, besonders gut eignet sich das Poly-dibutyl-itaconat.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Hayes, M. J. u. G. S. Park-Maidenhead, Berks. **The Diffusion of Benzene in Rubber** (Die Diffusion von Benzol in Kautschuk). (Trans. Far. Soc. **51,** 1134, 1955). (8½ S.)

Der Diffusionskoeffizient von Benzol in Kautschuk wird mit Hilfe der Sorptions-Desorptionstechnik ermittelt, wobei die Messungen von Zeit-Faktoren unbeeinflußt bleiben. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird im Bereich von 0—95° C bestimmt, und es werden Aktivierungsenergien erhalten, die mit steigender Temperatur abnehmen. Die Einführung von Vernetzungsstellen bewirkt ein Absinken des Diffusionskoeffizienten, sowie eine stärkere Abhängigkeit von der Benzol-Konzentration. Die Ergebnisse zeigen, daß die Diffusionskoeffizienten für ein System aus Polymerem und Lösungsmittel außergewöhnlich hoch sind, während die Konzentrationsabhängigkeit nicht so groß ist wie in vielen solcher Systeme.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Morrissey, R. T.-Ohio, **Butyl-Type Polymers Containing Bromine** (Bromierte Polymere vom Butyl-Typ). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1562, 1955). (7 S.)

Durch Bromierung können die Eigenschaften von Butyl-Kautschuk wesentlich verbessert werden; vor allem wird die im Vergleich zum natürlichen Kautschuk geringere Vulkanisationsgeschwindigkeit erhöht. Das an einen Teil der Doppelbindungen angelagerte Brom ermöglicht eine Vulkanisierung sowohl durch Schwefel als auch durch zweiwertige Metalloxyde. Ferner wird durch die Bromierung die Adhäsion von Butylkautschuk an andere Elastomere und Metalle ermöglicht, sowie die Covulkanisation mit natürlichen und synthetischen Kautschuk-Sorten erreicht. Somit ist es möglich, die speziellen Eigenschaften des Butylkautschuks (geringe Luft-Diffusion und gute Ozon-Beständigkeit) auf natürlichen Kautschuk und GR-S zu übertragen. Ein weiterer Vorzug des bromierten Produktes ist der gegenüber dem reinen Butylkautschuk höhere Modul. Durch Variierung des Bromgehaltes können die Eigenschaften verändert werden, wobei das Optimum von den ursprünglich vorhandenen Doppelbindungen abhängt.

Zwei Verfahren zur Bromierung werden beschrieben: in Lösung mit Brom bzw. auf der Walze mit N-Bromsuccinimid.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Jeffrey, C. M., J. Sikorski u. H. J. Woods-Leeds, **The Mechanism of Supercontraction in Keratin** (Der Mechanismus der Superkontraktion bei Keratin). (Text. Res. J. **25,** 714, 1955). (8 S.)

Keratinfibrillen weisen während der Superkontraktion unter dem Elektronenmikroskop keine anderen Formänderungen als die Verkürzung auf. Die Besonderheiten des Kontraktionsmechanismus spielen sich also in noch kleineren Dimensionen ab, wobei vermutlich Mikrofibrillen in ein interfibrilläres Material (vielleicht aus kugelförmigen Teilchen bestehend) eingebettet sind und beide Anteile sich bei der Kontraktion u. U. verschieden verhalten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Fujino, K. H. Kawai u. T. Horino-Kyoto, **Experimental Study of the Viscoelastic Properties of Textile Fibers. Dynamic Measurements from Subsonic to Supersonic Frequencies** (Experimentelle Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von Textilfasern. Dynamische Untersuchungen mit Schallwellenfrequenzen vom Gebiet unterhalb bis in das Gebiet oberhalb der Hörgrenze). (Text. Res. J. **25,** 722, 1955). (15 S.)

Die Untersuchungen erfolgten mit longitudinalen Schallwellen im Gebiet von

$$2 \cdot 10^{-1} \text{ bis } 2 \cdot 10^{5} \text{ Herz}$$

unter einer Spannung von 0.4 g/den und bei einer Längung von weniger als 0.1% bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit und 20° C. Es liegen bei allen untersuchten Textilfasern wesentlich geringere Dispersionsanomalien als bei den kautschukähnlichen Stoffen vor.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Roseveare, W. E. u. L. Poore-Richmond, **Applications of Thermodynamics to the Stretching of Cellulose Fibers** (Anwendung der Thermodynamik auf die Verstreckung von Zellulosefasern). (Text. Res. J. **25**, 709, 1955). (5½ S.)

Im Gegensatz zu Kautschuk spielt bei Zellulose in Anbetracht der zahlreichen Wasserstoffbrücken der Energieanteil der Elastizität (verglichen mit dem Entropieanteil) eine erhebliche Rolle. Da die Verstreckungsentropie durch das Produkt aus Ausdehnungskoeffizient und Elastizitätsmodul dargestellt werden kann, werden die beiden letztgenannten Größen in einem weiten Zustandsbereich gemessen. Temperatur und Feuchtigkeit sind vor allem wichtig; während sich Zellulose im trockenen Zustand glasartig elastisch verhält, wird sie im nassen Zustand bei hohen Temperaturen kautschukartig. Der reziproke Elastizitätsmodul ist bei feuchter Zellulose in einem weiten Temperaturbereich linear von der Temperatur abhängig; bei hochorientierten Fasern wie Lilienfeldfaser und Fiber G verlaufen die entsprechenden Geraden parallel, während bei Reifencordreyon die betreffenden Geraden sich bei Extrapolation auf unendlich großen Modul schneiden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Luck, W.-Ludwigshafen, **Diffusionsmessungen in Polyamidfasern** (Melliand Textilber. **36**, 927, 1955). (1½ S.)

Die Bestimmung der Diffusionskonstante D geschieht unter Benutzung der Beziehung

$$x\sqrt{D \cdot t} = \text{Konst.},$$

wobei x die Eindringtiefe (in die Faser, beobachtet am Faserquerschnitt) und t die Dauer bedeutet. Bei den Versuchen mit gerecktem Material hatten die Perlondrähte 0.5 mm Durchmesser, bei ungerecktem 1 mm. Die Faser wurde dauernd bewegt, und es wurde ein starker Farbstoffüberschuß angewendet, um konstante Konzentration in der Nähe der Faseroberfläche zu garantieren. Als Einbettmaterial bei der Herstellung der Faserschnitte wurde eine Mischung aus 1 Tl. niedermolekularem Polyäthylen und 6 Tl. Bienenwachs benutzt. Die Eindringgrenze ist scharf abgesetzt, was auch durch Nachprüfung mit einem optischen Gerät (monochromatisches Licht) bestätigt wird. Zuweilen stellt sich die Gleichgewichtskonzentration an der Faseroberfläche nicht rasch genug ein, wodurch die visuell ermittelte Eindringtiefe beeinflußt werden kann, während die Messung mit photographischer Registriereinrichtung derartige Störungen zu erkennen erlaubt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Parikar, D. B.-New Delhi (Indien), **Wechsel in den Sacchariden von Weizenmehl und Reis bei ihrem Verlauf in einigen geläufigen indischen Nahrungsmitteln.** (Naturwiss. **42**, 514, 1955). (¾ S.)

Die Transformationen beim Erhitzen zu den untersuchten Backwerken, teilweise unter Zusatz gekochten Wassers und Filtern, werden ringchromatographisch nach Entwickeln mit Anilin-Diphenylamin-Phosphorsäure geprüft. Während des Kochens werden zuerst nur Glukose und ihre Polymeren angegriffen. Im Brot wird durch Invertasewirkung Fruktose gebildet, das Vorkommen von i-Maltose, Maltotriose, -tetraose, -pentaose und -hexose hängt von der Wirkung der α-Amylose auf die Stärke während der Fermentation des Teiges ab. In geblasenem Reis werden je nach der Temperatur des Sandbades Glukose, Maltotriose und -tetraose vollkommen eliminiert, beim Kochen von Reis vermindert sich die Glukose und verschwinden Maltose, Maltotriose und -tetraose völlig, Raffinose und Glukose in einer von der Kochdauer bestimmten Menge.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Markus, T. A., **Soil Stabilization by Synthetic Resins** (Verfestigung des Erdreiches durch Kunstharze). (Modern Plastics **33**, 152, 1955). (4½ S.)

Für militärische Zwecke, in der Landwirtschaft und im Baugewerbe ist es häufig wünschenswert, die Festigkeit, chemische Widerstandsfähigkeit, Elastizität und Wasserundurchlässigkeit des vorgefundenen Erdreiches zu erhöhen. Von den hierfür angewandten mechanischen, physikalischen und chemischen Behandlungsmethoden ist die chemische die teuerste, aber die am vorteilhaftesten und allgemeinsten anwendbare. Die chemische Verfestigung tritt ein durch Ionenaustausch, Niederschlagsbildung mit hierdurch bedingter Zementwirkung, Polymerisation oder Oxydation. Natürliche Harze, auch in Verbindung mit Portlandzement oder Bitumen, erwiesen sich als wenig brauchbar; bessere Erfolge wurden erzielt mit Plasmofalt, einem Gemisch von Asphalt-Oel und dehydrierter, gepulverter Melasse, und mit Anilin-Furfural-Harzen. Ein sehr vielversprechendes Verfestigungsmittel ist Kalzium-Acrylat. Seine Wirksamkeit beruht auf Ionenaustausch des Kalziums gegen Ionen, die in den Erdpartikeln enthalten sind, mit nachfolgender Polymerisation der Acrylatmoleküle. Zwar ist diese Methode zur Zeit noch die kostspieligste, jedoch würde Kalzium-Acrylat auch in dieser Hinsicht allen anderen Verfestigungsmitteln überlegen sein, sobald seine Herstellung in großtechnischem Maße erfolgen könnte.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Becherer, G. und H. Fiedler-Halle (Saale), **Über röntgenographische Untersuchungen des Abbindevorganges bei Gips.** (Silikattechnik **6**, 292, 1955). (4 S.)

Auf Grund älterer Annahmen, daß die Abbindung von $CaSO_4$-Halbhydrat zu Gips durch den plättchenförmigen Aufbau seiner Teilchen gefördert wird, werden Debye-Scherrer-Aufnahmen von Halb- und Dihydrat hergestellt und genau indiziert. Es ergibt sich, daß bei beiden keine plättchen- oder nadelförmigen Primärteilchen vorliegen. Die Frage, ob beim Abbinden gelförmige kolloide Zwischenzustände auftreten, wird durch weitere Aufnahmen im fokussierenden Verfahren von mit flüssiger Luft eingefrorenen verschieden weit abgebundenen Präparaten geprüft und gefunden, daß kolloide Gelzustände nicht auftreten. Die zwischen zwei Glasscheiben liegenden 0,9 mm dicken Präparate ergaben im Anfangsstadium des Abbindens nur Halbhydrat-Linien, nach 14 Min. Abbindezeit treten auch Dihydrat-Linien auf, jedoch ist die (220)-Interferenz des Halbhydrates noch in der ursprünglichen Intensität vorhanden, obgleich der Anteil an Dihydrat bereits 50 % überschritten hat. Nach 30 Min. Abbindezeit ist die (220)-Interferenz nur noch schwach vorhanden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Thilo, E.-Berlin-Adlershof, **Über den glasartigen Zustand.** (Silikattechnik **6,** 278, 1955). (2 S.)

Von den beiden heute führenden Theorien des glasigen Zustandes läßt sich die eine (Netzwerktheorie von Zachariasen) nicht auf die Glasnatur der organischen Gläser und der Polyphosphatgläser, die andere (Bindungstheorie von Smekal) nicht ohne weiteres auf das SiO_2-Glas anwenden. Diese (und andere) als „positiv formulierte" Theorien verlangen zu viel und wollen mehr geben, als prinzipiell möglich ist. Sie wollen das Wesen der Gläser einer bestimmten Glasbildungstendenz zuschreiben, die gewissen Stoffen eigentümlich oder nicht eigentümlich sein soll. Aber auch die Tammannsche Theorie als „unterkühlte Flüssigkeiten" umfaßt, obgleich vorsichtiger ausgedrückt, nicht den gesamten Fragekomplex, weil nicht alle Flüssigkeiten sich glasig unterkühlen lassen. Verf. glaubt, daß es besser sei, den Glaszustand „negativ formuliert" zu betrachten: Ein Glas ist ein Stoff, der aus irgendwelchen Gründen am Kristallisieren gehindert, prinzipiell aber in den kristallinen Zustand überführbar ist, also ein „noch nicht kristalliner" Stoff. Dabei sind für das Zustandekommen eines Glases innere, der stofflichen Natur entsprechende, und äußere, hinzukommende Bedingungen zu erfüllen. Verf. bespricht dies an den beiden Typen SiO_2-Glas und den Polyphosphatgläsern, (z. B. Grahamsches Salz) und kommt zu dem Schluß, daß eine Substanz dann glasig auftreten kann, wenn sie aus Bausteinen besteht, die entweder raumnetzartig durch dieselben Kräfte zusammengehalten werden wie im regelmäßig gebauten Kristall, oder wenn sie aus Bausteinen besteht, die entweder sperrig sind oder so verschiedene Größe oder Form haben, daß sie in kein einheitliches Gitter passen. Verf. benutzt diese Theorie zur Erklärung der katalytischen Wirksamkeit von H_2O-Dampf bei der Glasschmelze und der Alterung des Glases durch Abstehen der Schmelze.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Salmang, H.-Maastricht, **Das Gefüge der keramischen Oberfläche.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **32,** 251, 1955). (6 S.)

Das Gefüge des keramischen Scherbens ist sehr uneinheitlich. Dichte und weniger dichte Stellen wechseln ab. Durch nur 1 sec währendes Eintauchen des gebrannten Scherbens in eine $KMnO_4$-Lösung läßt sich das Gefüge seiner Oberfläche sichtbar machen, wobei die Eindringtiefe der Lösung oftmals auch das Gefüge der tieferen Schichten erkennen läßt. Beispiele verschiedenen Gefüges in Abhängigkeit von der Verarbeitung von Gieß- und Drehschlickern werden gegeben, wobei die Erscheinungen des Gießfleckes, der Gießschliere und der Gießfäden besondere Deutung erfahren. Es zeigte sich nämlich, daß die Oberflächenspannung des Wassers eine der wesentlichsten Faktoren für die Struktur des Schlickers und das Gefüge der Oberfläche und zur Deutung der kolloidchemischen Eigenschaften der keramischen Schlicker ist. Insbesondere sind die Schlieren feinster Tonteilchen, die auf jedem Schlicker treiben, durch die Oberflächenspannung des Wassers erzeugt worden. Vermindert man aber die Oberflächenspannung des Wassers durch Zusatz eines Benetzungsmittels, so verliert der Schlicker seine keramischen Eigenschaften vollständig. Er steift derart an, daß er unbrauchbar wird.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Deeg, E. und O. Huber-Veitshöchheim und München, **Dielektrische Eigenschaften einiger Tonmassen im Dezimeterwellengebiet in Abhängigkeit vom Wassergehalt.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 261, 1955). (10½ S.)

Es ist bisher nicht möglich gewesen, den H_2O-Gehalt feuchter toniger Massen unmittelbar aus ihrer DK zu bestimmen. Ausgehend von den bekannten dabei auftretenden Anomalien werden DK, spezif. Suszeptibilität und spezif. Polarisierbarkeit einschließlich des eventuell auftretenden dielektrischen Verlustes im Dezimetergebiet an 3 verschiedenen Tonen gemessen. Es ergibt sich eine Abhängigkeit der Polarisierbarkeit vom Wassergehalt derart, daß zwischen 0% Wasser und dem Anmachwassergehalt gegenseitige Beeinflussung zwischen Ton und H_2O (Adsorption) eintritt, daß aber oberhalb dieser Grenze ein linearer Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Polarisierbarkeit besteht. Es tritt also hier eine ideale Mischung zwischen hydratisierten Tonteilchen und weiter zugesetztem Wasser ein. Die Auswertung der Versuche ergibt die schätzungsweise Dicke der Hydrathülle bei 5, 15, 30 Gewichts-% H_2O zu 1, 4, 10 Moleküllagen. Bentonite verhalten sich anscheinend anders als kaolinitische Tone.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zwetsch, A.-Mettlach/Saar, **Über das dilatometrische Verhalten von Serizit.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **32,** 236, 1955). (2 S.)

Serizit, ein feinschuppiger Muskowit, ist in vielen keramischen Rohstoffen enthalten. Die Dilatometeranalyse gibt ein Mittel an die Hand, den serizitischen Anteil in ihnen zu erkennen. Die DS-Kurve steht in Übereinstimmung mit der von feingemahlenem Muskowit, ist jedoch von der der illitischen Tone verschieden. Der verwendete Serizit stammt aus den Ost-Pyrenäen (Le Boulou).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Lely, J. A.-Eindhoven, **Darstellung von Einkristallen von Siliciumcarbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 229, 1955). (3 S.)

Nach einer Beschreibung der Herstellungsmöglichkeiten von kubischem SiC, das nur unterhalb 2000° herstellbar, aber auch bei Zimmertemperatur stabil ist, beschreibt Verf. die Herstellung von hexagonalen SiC-Einkristallen in einem besonders konstruierten Sublimationsofen bei 2500°. Als Ausgangsmaterial dient käufliches, hellgrünes SiC, das nur wenige Hundertstel % Verunreinigungen enthält. Führt man die Sublimation in einem völlig reinen Schutzgas (A, H_2, CO) aus, so erhält man farblose und durchsichtige Kristalle bis zu 10 mm Durchmesser und 2—3 mm Dicke. N_2 und P im Schutzgas ergeben grüne Kristalle. Der aufgenommene Stickstoff wird als positives Ion vom SiC-Gitter aufgenommen. Methoden zu seiner Bestimmung werden beschrieben. Elemente der 3. Gruppe (Al, B) ergeben dagegen blaues SiC. Man kann diese Verunreinigungen dosiert in das sublimierende SiC einführen, wenn man das Schutzgas mit den entsprechenden Chloriden belädt. Al und B erteilen dem SiC Defektleitfähigkeit, N und P Überschußleitfähigkeit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Andreasen, A. H. M. und I. H. Jensen-Kopenhagen, **Die Zerkleinerung im Lichte des Ähnlichkeitsprinzipes.** (Ber. Dtsch Keram. Ges. **32,** 232, 1955). (4½ S.)

Verff. kommen durch Ähnlichkeitsbetrachtungen (Ähnlichkeitsprinzip = Modellehre) beim Vergleich großer und kleiner Mühlen zu dem Ergebnis, daß die verschiedenen Mühlentypen Backenbrecher, Kegel-

brecher, Walzwerke gleich gut arbeiten, ob sie klein sind oder groß. Ähnliches gilt für die Hammermühlen, wenn die Drehzahl sich umgekehrt mit der Mühlengröße ändert. Bei gleicher Wirtschaftlichkeit müssen sich bei Kollergängen und Kugelmühlen die Wichten der Mahlkörper umgekehrt verhalten wie die Mühlengröße. Bezüglich des Zusammenhanges zwischen erzeugten Feinheiten und aufzuwendender Energie (A) wird ein Gesetz aufgestellt: $A = C \ln F_A/F_O$ wobei F_O die Feinheit des Ausgangsproduktes, F_A die des Endproduktes und C eine Konstante ist. Voraussetzung ist die Möglichkeit, daß die Zerkleinerung bei kleinen und großen Körnern gleichermaßen wirtschaftlich durchführbar ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gypser, J.-Weißwasser (O. L.), **Beitrag zur Schleifbarkeit von Gläsern.** (Silikattechnik **6**, 372, 1955). (6 S.)

An 38 Gläsern verschiedener Zusammensetzung wurde die Schleifbarkeit in Abhängigkeit von der molekularen Zusammensetzung unter gleichen Bedingungen bestimmt und mit den übrigen Glaseigenschaften verglichen. Die Glasabtragung ist bei Na-Gläsern größer als bei K-Gläsern. Bezüglich der zweiwertigen Oxyde nimmt die Glasabtragung in der Reihenfolge PbO — BaO — MgO — CaO zu. Kali-Bleigläser zeigen danach die geringste Glasabtragung. Zwischen Dichte und Schleifbarkeit konnten keine Beziehungen gefunden werden, doch bestehen lockere reziproke Beziehungen zur Erweichungstemperatur. Eine theoretische Deutung der verschiedenen Schleifbarkeit verschieden zusammengesetzter Gläser konnte nicht gegeben werden. Die Schleifbarkeit steht in starker Abhängigkeit von der Schleifgeschwindigkeit, wobei eine optimale Schleifgeschwindigkeit besteht, bei der die größte Menge Glas abgetragen wird.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brüche, E. und H. Poppa-Mosbach/Baden, **Elektronenmikroskopische Studie zum Polieren von Glas.** (Silikattechnik **6**, 378, 1955) (6½ S.)

Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird erkannt, daß in diesem Größenbereich Gläser und Metalle auf mechanische Oberflächenbeanspruchungen nahezu gleichartig reagieren. Im Anschluß an den Schleifvorgang, bei dem Schollen aus der Glasoberfläche herausgerissen werden und sich Sprünge in der Oberflächenschicht bilden, wird beim Polieren mit der Abtragung der „Gebirgsspitzen" begonnen, die praktisch bis zur Tiefe der Täler geht. Daneben tritt mit fortschreitender Abtragung die plastische Verformung der bereits geebneten Oberflächenbezirke in den Vordergrund, wobei im Sinne von Beilby die unter Druckeinwirkung stehenden Bezirke bis zu einer gewissen Tiefe in Bewegung geraten, die Unebenheiten aber nur teilweise ausgeglichen werden, so daß Nester von Vertiefungen zurückbleiben. Verff. versuchen, das Verhältnis (φ) von plastischer zu fester Oberfläche zu ermitteln, indem sie einen Faktor (T) einführen, der die Erstarrungszeit der erweichten Oberfläche nach Entlastung bedeutet. Danach ist $\varphi = 1 - e^{-sTv/a^2}$, wobei s die Breite der erweichten Spur, a der mittlere Abstand der Polierkörner, v die Poliergeschwindigkeit ist. Sie errechnen aus Literaturdaten für den Polierdruck den größenordnungsmäßigen Wert für $T = 10^{-4}$s. Die Arbeit stellt die mechanischen Vorgänge in den Vordergrund. Aber auch das Elektronenmikroskop vermag nicht zu zeigen, wie die Abtragung der zweifellos gebildeten Beilby-Schicht erfolgt und wie das Material verschwindet. Eine Reihe elektronenmikroskopischer Aufnahmen bis zu 12000-facher Vergrößerung ergänzen die Arbeit, die die vorhandene Literatur stark berücksichtigt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hinz, W. und H. H. Franck-Berlin, **Über die mechanischen Festigkeiten von Glasfasern in Abhängigkeit vom Herstellungsprozeß.** (Silikattechnik **6**, 422, 1955). (5 S.)

Die Art der Herstellung kann einen so großen Einfluß auf die Eigenschaften der Glasfasern haben, daß demgegenüber der Einfluß oxydischer Veränderungen der Glaszusammensetzung zurücktritt. Es zeigt sich, daß die Viskosität der Glasschmelze auf die daraus gezogenen Fäden sich in dem Sinne bemerkbar macht, daß, je weniger viskos die Schmelze war, um so höhere Zerreißfestigkeiten der Fäden resultieren. Von etwa 40 µ Dicke auf 10—20 µ nachverstreckte Glasfasern zeigten weniger gute Eigenschaften in Bezug auf Zerreißfestigkeit, Dehnung und Geschmeidigkeit als unverstreckte, also unmittelbar aus der Schmelze gezogene Fäden. Überhaupt wirkt sich eine thermische Nachbehandlung (Tempern) in jedem Falle ungünstig auf die Geschmeidigkeit der Fasern aus. Für die unterschiedliche Festigkeit werden in erster Linie die „dauernden" Spannungen, d. h. der eingefrorene Zustand verantwortlich gemacht. Je dicker die Fasern sind, desto mehr treten statt der dauernden Spannungen „temporäre", vorübergehende Spannungen auf. Sie beruhen auf der unterschiedlichen Abkühlung von Außenschichten und Faserinnerem und besitzen strenge Orientierung. Da die Beobachtung der vorübergehenden Spannungen nur an dicken Fasern möglich ist, wird auf dünne Fasern Natrium im Hochvakuum aufgedampft, wodurch die vorübergehenden Spannungen in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser qualitativ sichtbar werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Haase, Th. und K. Petermann-Freiberg, **Die Abhängigkeit der Viskosität bildsamer keramischer Massen von der Deformationsgeschwindigkeit.** (Silikattechnik **6**, 427, 1955). (2¾ S.)

In einer früheren Arbeit (Silikattechnik **5**, 431, 1954) beobachteten Verff., daß Probekörper aus plastischer Masse, die bei fallendem Gewicht im Pfefferkornschen Apparat schnell verformt werden, keine Risse zeigen, während bei langsam durch zügigen Druck verformten Massen sehr bald Rißbildung auftritt. Es wurde vermutet, daß diese Erscheinung darauf beruht, daß die Viskosität der Masse mit der Verformungsgeschwindigkeit abnimmt. Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurde ein Rotationsviskosimeter konstruiert, das aus einem walzenförmigen Rotationskörper besteht, der konzentrisch in einem äußeren feststehenden Zylinder rotiert. Beide Wandungen tragen gegenläufige Stoßverzahnungen, um ein Gleiten der dazwischen befindlichen Masse zu vermeiden. Bei den Versuchen kann auf einen hydrostatischen Überdruck im Innern des Gerätes nicht verzichtet werden. Sein Einfluß auf die Viskosität der Masse ist bis zu einem Druck von 25 kg/cm² merklich, oberhalb dieses Wertes ist die Viskosität nicht mehr vom Druck abhängig. Die Versuche lassen deutlich einen starken Abfall der Viskosität plastischer Massen mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle erkennen, also eine Strukturviskosität. Bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten strebt jedoch die Viskosität einem Endwert zu und wird unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle. Da die Viskosität auch unabhängig vom hydrostatischen

Druck oberhalb dieser Grenze ist, verhalten sich plastische Massen bei hohen hydrostatischen Drucken und hohen Geschwindigkeiten wie echte Flüssigkeiten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schwiete, H. E. und L. Zagar-Aachen, **Die physikalischen Grundlagen der Tränkungsvorgänge an porösen Systemen.** (Naturwiss. **42,** 533, 1955). (5/8 S.)

Der auch für die Pulver-Metallurgie wichtige Vorgang besteht in der Aufsaugung von Flüssigkeiten durch poröse Systeme aller Art; qualitativ erweist er sich als von zahlreichen Faktoren abhängig (Größe, Verteilung und Form der Poren, Oberflächenenergie und Viskosität der flüssigen Phase, Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen). Durch Vereinfachung auf eine einzelne Kapillare wird für die in t sec. aufgenommene Menge der Ausdruck $A \cdot \sqrt{\frac{1}{2}\varepsilon^2 r} \cdot \sqrt{\sigma \cos\varphi/\eta} \cdot \sqrt{t}$ angenommen, worin A Fläche in cm², ε offene Porosität, r wirksame Porengröße (cm), σ Oberflächenenergie (erg/cm²) der Flüssigkeit, η Viscosität (Poise), φ Randwinkel flüssig/fest, t Zeit (sec.) bedeuten. Die Steigerung der Geraden beim Auftragen der spezifischen Tränkung V_t/A gegen $\sqrt{t}$ ergibt den Tränkungskoeffizienten f aus zwei Komponenten (Porositätsfaktor und Beweglichkeit der flüssigen Phase). Die Gültigkeit der Beziehung wird an Schamottekörpern bekannter Porosität und nach der Cantorschen Gleichung zu ermittelnder Porengrößenverteilung bei Tränken mit Wasser-Glycerinmischungen, sowie in Verschlackungsversuchen von Magnesitsteinen gezeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

15. Metallforschung

Seith, W. †, Th. Heumann und G. Walther-Münster, **Untersuchungen über die Wanderung von Markierungen bei der Diffusion von Gold und Silber.** (Naturwiss. **42,** 532, 1955). (3/4 S.)

Bei gegenseitiger Diffusion von reinem Ag gegen reines Au und Aufschweißen zahlreicher dünnster Folien nebst Tempern ergibt sich die Wanderung der Schweißebene nach parabolischem Wachstum und mit fortschreitender Diffusion ein Absinken der Wanderungsgeschwindigkeit. Die nach früheren Versuchen geforderte Inversion der Wanderungsrichtung der Markierungen wird bei beiden Metallen gefunden. Bei Vernachlässigung einer durch Lochbildung hervorgerufenen Verdrängung ergibt sich die Bestätigung früherer Ableitungen (Z. Metallk. **44,** 139, 1953).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pfisterer, H.-Karlsruhe, **Bruchgefügeuntersuchungen an Sinterhartmetallen.** (Z. Metallk. **46,** 574, 1955). (5 S.)

Die Untersuchung von Bruchgefügen mit dem Elektronenmikroskop wird zur Gefüge-Analyse von 3 handelsüblichen Hartmetallsorten herangezogen. In ungeätzten Bruchaufnahmen konnten die verschiedenen Phasen identifiziert und ein besserer Einblick in ihren Aufbau erhalten werden als durch lichtmikroskopische Schliffaufnahmen.

F. Peters (Hagen)

Lattey, R. u. H. Neunzig-Grevenbroich, **Entwicklungen auf dem Gebiet des chemischen Glänzens von Aluminium.** (Metalloberfläche **A 9,** 97, 1955) (7 S.)

Von den bekannten Glänzverfahren für Aluminium haben sich in der Gruppe der hochviskosen, sauren Bäder die Alupolverfahren, in der Gruppe der verdünnten Bäder das Erftwerk-Verfahren bewährt. Zwischen dem chemischen Glätten und Glänzen und dem anodischen Polieren besteht in der Theorie kein grundsätzlicher Unterschied. Die „innere" Stromquelle der hohen Korrosionsstromdichte beim chemischen Glänzen erzeugt „Teilpassivierungsschichten" auf der blanken Fläche, die im Zuge des Aufbaues und Wiederabbaues die Einebnung bewirken.

Aufgrund von Untersuchungen mit dem Alupolbad V wurde Zahlen- und Kurvenmaterial über den Glättungseffekt bei fallender Metallqualität und bei steigender Eloxalschichtdicke gewonnen. Vergleichsweise werden Angaben über das Erftwerk-Glänzverfahren gemacht. Die Abhängigkeit von der Al-Qualität und von der Eloxalschichtdicke wird mit Zahlen und Kurven belegt. Hieraus ergab sich, daß das Erftwerk-Verfahren bei Qualitäten unter 99,9 % Al dem Alupol-Verfahren im Glänzeffekt unterlegen ist. Dagegen ist bei hochreinem Aluminium und seinen Legierungen das Erftwerk-Verfahren überlegen.

F. Peters (Hagen)

Thury, W.-Leoben, **Beitrag zur Kornfeinung von Aluminium.** (Z. Metallk. **46,** 488, 1955). (2 S.)

Beschrieben wird eine Methode zur Kornfeinung von Aluminium, bei der die wirksamen Kristallisationskeime durch Reaktionsmischungen, die Titan, Bor oder Kohlenstoff enthalten, in der Schmelze erzeugt werden. Die Einbringung von Reaktionsmischungen braucht nicht über Vorlegierungen zu erfolgen, und auch ist keine Erhöhung der Schmelztemperatur erforderlich. Die Zusätze werden vollständig zu Kristallisationskeimen umgesetzt. Als wirksamster Keim wurde Titancarbid ermittelt. In einigen Fällen ist Titanborid vorteilhafter, nicht aber bei Reinaluminium und Aluminium-Magnesium-Legierungen. Am wenigsten bewährte sich Aluminiumborid als Keim.

F. Peters (Hagen)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Müller-Neuglück, H. H.-Essen, **Laboratoriumsuntersuchungen von Schmierstoffen.** (Glückauf **91,** 621, 1955). (4 S.)

Eingegangen wird auf die Bestimmung der Farbe, des Gehaltes an festen Fremdstoffen, des Wassergehaltes, des Aschegehaltes, der Dichte, der Verdampfungsverluste, auf den Verkokungstest nach Conradson, den Emulsionstest nach DIN 51591, die Prüfung des Flammpunktes, des Stockpunktes und auf verschiedene Methoden zur Bestimmung der dynamischen und kinetischen Zähigkeit. Während diese Untersuchungen die physikalische Beschaffenheit der Öle festlegen, dienen die Bestimmungen der Neutralisationszahl und der Verseifung der Ermittlung des chemischen Aufbaues.

F. Peters (Hagen)

Biswell, C. B., W. E. Catlin, J. F. Froning u. G. B. Robbins, **New Polymeric Dispersants for Hydrocarbon Systems** (Neue Dispersionsmittel für Kohlenwasserstoff-Systeme). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1598, 1955). (3¾ S.)

Es werden basische Copolymere beschrieben, welche als Zusatzstoffe die Eigenschaften von Brenn- und Schmierölen verbessern und die bei der Verbrennung anfallenden unlöslichen Rückstände lösen

bzw. in fein disperse Form überführen. Aufgebaut sind diese Copolymeren aus zwei verschiedenen Monomer-Typen; dem unpolaren „oleophilen" Monomeren, das für die Löslichkeit verantwortlich ist, und dem basischen, Stickstoff enthaltenden Monomeren, welches das Polymere oberflächenaktiv macht. Durch nichtionischen oder kationischen Mechanismus bildet die basische Komponente den Anziehungspunkt für polare Gruppen, wie z. B. die Verbrennungsrückstände. Am Beispiel des Dodecylmethacrylat/diäthyl-aminoäthyl-methacrylat wird gezeigt, daß die Fähigkeit, unlösliche Verbrennungsrückstände zu suspendieren, von der Zusammensetzung des Copolymeren abhängt; bei der zitierten Verbindung liegt das Optimum bei 10% basischem Monomeren.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Bruin, P.-Amsterdam, **Präkondensation von Epoxyharzen.** (Kunststoffe **45,** 383, 1955). (3¼ S.)

Mit Di- oder Polyaminen härtende Anstrichmittel auf der Basis von Epoxyharzen weisen bisweilen begrenzte Fließ- und filmbildende Eigenschaften auf. Diese Mängel können oft dadurch behoben werden, daß man Vernetzungsmittel, z. B. Äthylendiamin (EDA) oder Triäthylentriamin (DTA), dem Ansatz mehrere Stunden vor dem Auftragen zusetzt. Die Vernetzungsvorgänge finden dann zum Teil schon in Lösung statt („Alterungsprozeß").

Viel besser werden die Anwendungsschwierigkeiten der Harze überwunden, wenn als Vernetzungsmittel einfache Additionsprodukte der Epoxyharze mit EDA oder DTA verwendet werden. Ihr Einsatz macht aber das Alterungsverfahren oder den Zusatz von Verlaufmitteln nicht völlig entbehrlich.

Eine andere Methode zur Verbesserung des Verlaufs und der filmbildenden Eigenschaften ist die Präkondensation. Hierbei wird die Epoxyharzlösung einige Zeit mit geringen Mengen eines aromatischen Diamins, eines polybasischen Phenols oder eines Phenolformaldehydharzes erhitzt. Die Vorkondensate können mit EDA oder DTA weiter vernetzt werden.

Für Einbrennlacke werden Präkondensate von Epoxyharzen mit Phenolformaldehydharzen verwendet.

Gelegentlich kann die Präkondensation auch dazu benutzt werden, um Epoxyharz und Phenolformaldehydharz miteinander verträglich zu machen.

A. Giller (Wiesbaden)

Kern, W. und H. Willersinn-Mainz, **Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen.** (Angew. Chem. **67,** 573, 1955). (9 S.)

Die spontane Autoxydation des 9, 12-Linolsäuremethylesters (LM) erwies sich als eine autokatalytisch beschleunigte Reaktion; sie kann durch Peroxyde beschleunigt werden. Der Autokatalysator muß ein Hydroperoxyd des 9,12-LM sein; er zerfällt nach der 2. Ordnung in Radikale. Durch Zusatz von Fe^{3+} oder Cu^{2+} wird die Autokatalyse, nicht aber die Initialgeschwindigkeit erheblich beeinflußt. In Systemen, die LM, ein Hydroperoxyd und eine Metallverbindung enthalten, wird sowohl die Initialgeschwindigkeit als auch die Autoxydation beschleunigt. Dialkylperoxyde erhöhen die Initialgeschwindigkeit nur in Gegenwart einer Metallverbindung und eines Reduktionsmittels.

A. Giller (Wiesbaden)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Schöller, C.-Ludwigshafen, **Charakteristische Eigenschaften der Äthylenoxydpolyadditionsprodukte.** (Melliand Textilber. **36,** 603, 1955). (4¾ S.)

Äthylenoxydadditionsprodukte unterscheiden sich von den anionaktiven Verbindungen durch die Abnahme der Wasserlöslichkeit mit steigender Temperatur. Das erweist sich als nachteilig für ihre Verwendung als Emulgiermittel bei höheren Temperaturen. Wegen ihrer Lipoidlöslichkeit sind sie aber überaus wertvoll, z. B. bei der Schädlingsbekämpfung. Das Fehlen von salzbildenden Gruppen ermöglicht die Kombination mit kationaktiven Verbindungen für die verschiedensten Verwendungszwecke. Als Emulgiermittel werden die Polyglykoläther in kationaktiver Gruppierung (quarternäre Ammoniumverbindungen) verwandt. Die Fähigkeit zur Bildung reversibler Komplexe mit Tannin und Heteropolysäuren wird analytisch ausgenützt. Ihr größter Vorteil besteht in der bequemen Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Schaumbildung) durch den Grad der Polyäthoxylierung. Die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Polyglykoläthern zeigt, daß sie um ein Vielfaches oberflächenaktiver sind als entsprechende ionische kapillaraktive Verbindungen, und daß der Platzbedarf eines Moleküls im monomolekularen Oberflächenfilm etwa 40 Å beträgt. Hieraus ist zu schließen, daß die Äthylenoxydhauptvalenzkette als stark gewinkelte Mäanderkette vorliegt.

J. Rasper (Frankfurt/M.)

Hock, Ch. W.-Wilmington, **Visual Observations of the Behavior of Soil Particles in Dilute Aqueous Soap Systems** (Visuelle Beobachtungen über das Verhalten von Schmutzteilchen in verdünnten wäßrigen Seifensystemen). (Text. Res. J. **25,** 682, 1955). (3½ S.)

Wird aus einem Tröpfchen einer 0,15%igen Natriumoleatlösung im gefrorenen Zustand das Wasser absublimiert, so zeigt der Rückstand unter dem Elektronenmikroskop längliche Partikeln. Diese Gebilde stehen vermutlich in irgendeiner Beziehung zu den Seifenmizellen. Wird der gleiche Versuch mit einer Oleatlösung, in der etwas Ruß dispergiert ist, ausgeführt, so lagern sich die Seifenpartikeln dicht um die Rußteilchen. Diese Erscheinung wird als Hinweis darauf angesehen, daß die Seifenpartikeln durch Umhüllung der Schmutzteilchen beim Waschen das Wiederaufziehen des Schmutzes verhindern.

H. Lange (Düsseldorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

1956 beginnen zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. **WILHELM JOST**
Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Die Sammlung soll daher Berichte aus allen Gebieten der reinen und angewandten Physikalischen Chemie bringen.

Die Darstellungsform soll für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis und der Nachbarwissenschaften verständlich und anregend sein. So soll mit den Jahren eine handbuchartige Sammlung über das weite Gebiet der Physikalischen Chemie entstehen, welche alle jeweiligen Fortschritte umfassen soll und sich dauernd erneuert.

Die Bände erscheinen zwanglos in verschiedenem Umfang im Oktavformat. Jeder Band ist selbständig und einzeln käuflich. Für den einzelnen Beitrag ist ein durchschnittlicher Umfang von 5 – 6 Bogen (ca. 80—100 Seiten) vorgesehen.

Als erste Bände sind in Vorbereitung:

100 Jahre Chlorknallgas Von Prof. Dr. E. Cremer-Innsbruck

Chemische Relaxation.
Untersuchungen sehr schnell verlaufender Lösungsreaktionen
Von Dr. M. Eigen-Göttingen

Physikalische Chemie des Fluors und Fluorwasserstoffes
Von Dr. E. U. Franck-Göttingen

Chemische Reaktionen in Stosswellen
Von Prof. Dr. M. Greene und Dr. H. Toennies-Providence/R. J.

Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
Von Dr. B. Honigmann-Berlin

Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung
Von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Der Kirkendall-Effekt
Von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Binäre Flüssigkeitsmischungen
Von Dr. Fr. Kohler-Chapel-Hill, N. C.

Amperometrische Titrationen Von Dr. N. Konopik-Wien

Deformationsvorgänge bei Cellulose
Von Prof. Dr. O. Kratky-Graz

Ausgewählte Methoden zur Reindarstellung von Substanzen
Von Dr. L. Sieg-Essen und Dr. H. Röck-Göttingen

Roentgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen
Von Prof. Dr. H. Witte und Dr. E. Wölfl-Darmstadt

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

ED IN STACKS MAR

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 142 und 143 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

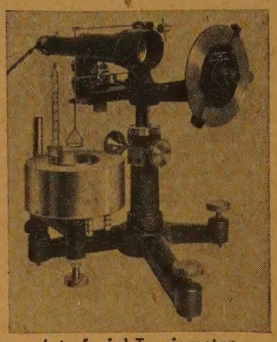
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Verlags Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt** bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

Wir liefern gegen bequeme Raten **Wo fehlt eine?** und kleinste Anzahlung · Postkarte genügt und Sie erhalten unsern Schreibmaschinen-Ratgeber Nr. 339 F

NÖTHEL + CO · Göttingen

Wer *Olympia* schreibt, der bleibt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schunck**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E.A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT